جامعة حلــب
كلية الهندســة المدنيــة
قسم الهندسة البيئة



معالجة المياه الجوفية الملوثة بالنترات في مفاعل الحجر الكلسي والكبريتي للتجمعات السكنية الصغيرة والمزارع الإفرادية

رسالة قدمت لنيل درجة الماجستير في الهندسة المدنية قسم الهندسة البيئية

إعداد

المهندسة : أميرة محمد الأحمد

2011 – 2010مـ
1432 – 1431هـ

جامعة حلــب

كلية الهندســة المدنيــة

قسم الهندسة البيئة



معالجة المياه الجوفية الملوثة بالنترات في مفاعل الحجر الكلسي والكبريتي للتجمعات السكنية الصغيرة والمزارع الإفرادية

رسالة قدمت لنيل درجة الماجستير في الهندسة المدنية قسم الهندسة البيئية

إعداد

المهندسة : أميرة محمد الأحمد

إشراف

الأستاذة الدكتورة سلوى حجار

أستاذة في قسم الهندسة البيئية

كلية الهندسة المدنية – جامعة حلب

المشرف المشارك

الدكتور محمد هيثم حبوب

دكتور في قسم الهندسة البيئية

كلية الهندسة المدنية – جامعة حلب

2010-2011م

1431-1432هـ

بسم الله الرحمن الرحيم

معالجة المياه الجوفية الملوثة بالنترات في مفاعل الحجر الكلسي والكبريتي للتجمعات السكنية الصغيرة والمزارع الإفرادية

الفهرس

مقدمة:

أصبحت مشكلة تلوث المياه الجوفية بالنترات من أكبر المشاكل التي تواجه العالم بصورة عامة والقطر العربي السوري بصورة خاصة، إذ يوجد أكثر من /350/ بئرًا تحتوي مياهها على تراكيز عالية للنترات، وهذه الآبار تحتاج إلى تكاليف باهظة لإقامة محطات معالجة لإزالة النترات بالإضافة إلى تكاليف الصيانة والتشغيل، حيث يوجد في حلب وريفها العديد من الآبار التي تم إغلاقها نتيجة التلوث بالنترات، وذلك تبعاً للتحليلات التي أجرتها مؤسسة المياه في حلب، حيث وصل تركيز النترات في آبار كثيرة في مدينة حلب إلى قيم تجاوزت الحدود المسموحة حسب المواصفة القياسية السورية والتي تعطي القيمة المقبولة للنترات في مياه الشرب هو (50mg/L) (المواصفة القياسية السورية رقم /45/ الخاصة بمياه الشرب لعام ٢٠٠٧).

حيث يبين الجدول الآتي بعض الآبار الجوفية الملوثة بالنترات في مدينة حلب:

جدول الآبار الملوثة بالنترات في مدينة حلب

رقم البئر	موقع البئر	نوع التحليل	القيمة المسموحة حسب المواصفة القياسية السورية لعام ٢٠٠٥	القيمة التحليلية المخبرية	النتيجة
١	حديقة أرض الصباغ (بني زيد)	النترات النتريت الأمونيا	10 mg/l asN 0.01 mg/l asN 0.05 mg/l asN	68.36mg/l 2.23mg/l 0.1mg/l	مياه البئر غير صالحة للشرب بسبب ارتفاع تركيز النترات والنتريت والامونيا
٢	حديقة الفردوس	النترات الناقلية الكهربائية	10 mg/l asN 1500 μs /cm	240.29 mg/l 1728 μs/cm	مياه البئر غير صالحة للشرب بسبب ارتفاع تركيز النترات والناقلية الكهربائية
٣	حديقة جسر الحج	النترات الناقلية الكهربائية	10 mg/l asN 1500 μs /cm	211.16 mg/l 1730 μs/cm	مياه البئر غير صالحة للشرب بسبب ارتفاع تركيز النترات والناقلية الكهربائية

٤	الهلك أوتوستراد عين التل	النترات	10 mg/l asN	64.64 mg/l	مياه البئر غير صالحة للشرب بسبب ارتفاع تركيز النترات
٥	مشتل حندرات	العكارة النترات	5NTU 10 mg/l asN	85 NTU 128.25 mg/l	مياه البئر غير صالحة للشرب بسبب ارتفاع نسبة التعكر وتركيز النترات
٦	حديقة باب الله الشرقي جانب ملعب الاطفال	النترات	10 mg/l asN	150.36 mg/l	مياه البئر غير صالحة للشرب بسبب ارتفاع تركيز النترات
٧	حديقة باب الله الشمالي	النترات الأمونيا	10 mg/l asN 0.05mg/l asN	153.08 mg/l 0.06 mg/l	مياه البئر غير صالحة للشرب بسبب ارتفاع تركيز النترات والامونيا
٨	حديقة كرم الجبل	النترات	10 mg/l asN	62.30 mg/l	مياه البئر غير صالحة للشرب بسبب ارتفاع تركيز النترات
٩	مركز إطفاء هنانو	النترات	10 mg/l asN	63.63 mg/l	مياه البئر غير صالحة للشرب بسبب ارتفاع تركيز النترات
١٠	حديقة باب الله الوسط	النترات	10 mg/l asN	79.30 mg/l	مياه البئر غير صالحة للشرب بسبب ارتفاع تركيز النترات
١١	حديقة المرورية	النترات	10 mg/l asN	63.15 mg/l	مياه البئر غير صالحة للشرب بسبب ارتفاع تركيز النترات
١٢	حديقة الفرقان أمام الجامع	النترات	10 mg/l asN	92.23 mg/l	مياه البئر غير صالحة للشرب بسبب ارتفاع تركيز النترات
١٣	حديقة الشهباء	النترات	10 mg/l asN	95.13 mg/l	مياه البئر غير صالحة للشرب بسبب ارتفاع تركيز النترات
١٤	مشفى الجامعة خلف طب الأسنان	النترات	10 mg/l asN	mg/l 70.19	مياه البئر غير صالحة للشرب بسبب ارتفاع تركيز النترات
١٥	حديقة سيف الدولة	النترات الحديد العكارة	10 mg/l asN 0.3 mg/l 5 NTU	67.32 mg/l 1.75 mg/l 23 NTU	مياه البئر غير صالحة للشرب بسبب ارتفاع تركيز النترات والحديد والتعكر
١٦	حديقة الشهباء الشمالي المشتل	النترات	10 mg/l asN	186.12 mg/l	مياه البئر غير صالحة للشرب بسبب ارتفاع تركيز النترات
١٧	حديقة أرض العجور	النترات	10 mg/l asN	79.92 mg/l	مياه البئر غير صالحة للشرب بسبب ارتفاع تركيز النترات
١٨	الفردوس	النترات الناقلية العسرة الكلية	10 mg/l asN 1500 µ s /cm	346.44 mg/l 1987µs/cm 63.6 F	مياه البئر غير صالحة للشرب بسبب ارتفاع تركيز النترات والناقلية والعسرة الكلية
١٩	حديقة باب النيرب	النترات	10 mg/l asN	92.50 mg/l	مياه البئر غير صالحة للشرب بسبب ارتفاع تركيز النترات
٢٠	حديقة مقر الأنبياء الأولى	النترات اللون	10 mg/l asN	119.88 mg/l وجود شوائب	مياه البئر غير صالحة للشرب بسبب ارتفاع تركيز النترات ووجود شوائب
٢١	حديقة ميسلون	النترات العكارة اللون	10 mg/l asN 5 NTU	260.23 mg/l 6 NTU وجود شوائب	مياه البئر غير صالحة للشرب بسبب ارتفاع تركيز النترات والتعكر ووجود شوائب
٢٢	حديقة الأعظمية الشريط	النترات	10 mg/l asN	86.73 mg/l	مياه البئر غير صالحة للشرب بسبب ارتفاع تركيز النترات
٢٣	حديقة البختي مقبرة ميسلون	النترات	10 mg/l asN	123.91 mg/l	ارتفاع تركيز النترات
٢٤	حديقة تل الزرازير	النترات	10 mg/l asN	94.80 mg/l	ارتفاع تركيز النترات
٢٥	حديقة الفرقان الجنوبي	العكارة النترات	5 NTU 10 mg/l asN	12 NTU 47.68 mg/l	ارتفاع تركيز النترات والنتريت والأمونيا والتعكر

		النتريت الامونيا	0.01 mg/l asN 0.05mg/l asN	7.92 mg/l 0.39 mg/l	
٢٦	بئر حديقة ميسلون	النترات العسرة الكلية	10 mg/l as N	230.89mg/l 60.4°F	غير صالحة للشرب بسبب ارتفاع تركيز ت العسرة الكلية والنترات
٢٧	بئر حديقة الفردوس	النترات العسرة الكلية	10 mg/l asN	263.39mg/l 66°F	غير صالحة للشرب بسبب ارتفاع تركيز العسرة الكلية والنترات
٢8	بئر حديقة باب الله الجنوبي	النترات	10 mg/l asN	138.21mg/l	مياه البئر غير صالحة للشرب بسبب ارتفاع تركيز النترات
٢9	بئر حديقة تل الزرازير	النترات	10 mg/l asN	130.21mg/l	مياه البئر غير صالحة للشرب بسبب ارتفاع تركيز النترات
30	بئر باب الله الشرقي عند ملعب الأطفال	النترات	10 mg/l asN	95.19mg/l	مياه البئر غير صالحة للشرب بسبب ارتفاع تركيز النترات
31	بئر حديقة باب الله الشمالي	النترات العسرة الكلية	10 mg/l asN	102.47mg/l 60.8°F	غير صالحة للشرب بسبب ارتفاع تركيز العسرة الكلية والنترات

ويبين الملحق المرفق صور عن التقارير التي توضح تلوث مياه هذه الآبار.

ويبين الشكل (١) المخطط التنظيمي العام لمدينة حلب موضحاً عليه الآبار الجوفية الملوثة:

الشكل (١)

المخطط التنظيمي العام لمدينة حلب مبين عليه مواقع الآبار الملوثة

ومن هذا المخطط نلاحظ أن أغلب الآبار الملوثة بالنترات هي في مناطق حلـــب القديمة قرب قلعة حلب في الفردوس وأرض الصباغ والصاخور مما يوحي بـــأن سبب هذا التلوث بالنترات يعود إلى تسرب مياه المجاري مـــن شـــبكة الصـــرف القديمة

وبما أن تلوث بئر ما بالنترات قد يسري إلى آبار مجاورة، فـــإن هـــذا يســـتدعي الاهتمام بمشكلة حقيقية تعاني منها المياه الجوفية في مدينة حلب وقد تسربت هـــذه المشكلة إلى بعض من آبار الريف بالإضافة لما تعانيه آبار كثيرة جدًا في محافظة دمشق وغيرها من المحافظات السورية الأخرى مـــن تلـــوث مياههـــا الجوفيـــة بالنترات.

الفصل الأول

الدراسة النظرية حول وصول النترات إلى المياه الجوفية وآثارها السلبية على الإنسان

١-١- كيفية وصول النترات إلى المياه الجوفية:

يعد سوء صرف مياه المجاري المنزلية أحد أسباب تلوث المياه الجوفية في معظم المناطق الريفية في العالم، وخاصة عند عدم وجود شبكة صرف صحي حيث يلجأ المواطنون في هذه الحالة إلى تصريف مياههم إلى الحفر الفنية، وحيثما تكون المسافة الفاصلة بين الحفرة الفنية والبئر المعدة كمصدر لمياه الشرب أقل مما هو مسموح (على الأقل 15.24m) وفق النظام الأميركي [1] فإنه يمكن أن يصل التلوث بمياه الصرف إلى بئر مياه الشرب عبر شقوق ومسامات التربة.

كما تعد الأسمدة النتروجينية من أخطر ملوثات المياه الجوفية عند وصولها إلى فم الإنسان وأمعائه عبر المياه الجوفية الملوثة وخصوصًا الأطفال إذ يمكن أن تسبب ظاهرة الطفل الأزرق بالإضافة إلى تأثيرها على المرضعات والحوامل [2,3].

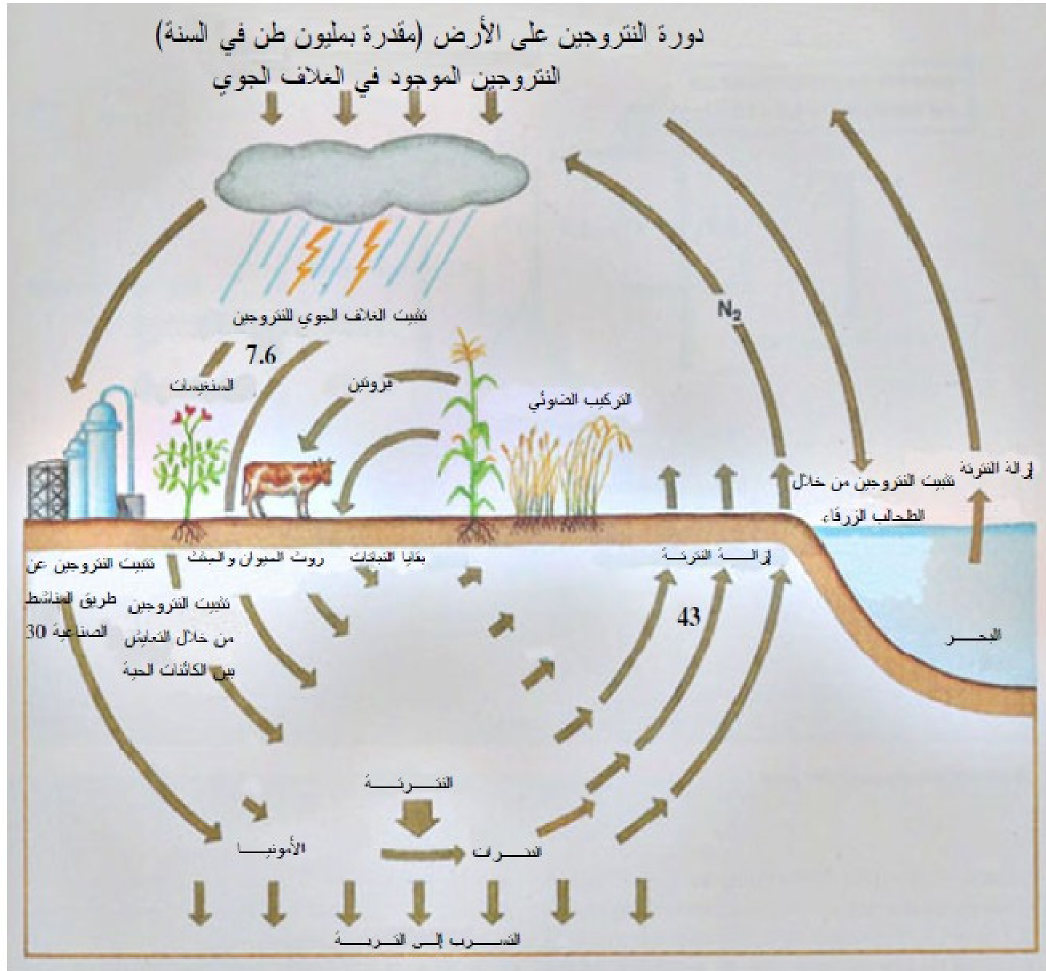
ولمعرفة مصدر النترات وكيفية وصولها إلى المياه الجوفية يجب معرفة دورة النتروجين في الطبيعة [4].

إن النتروجين هو جزء من البيئة بشكل طبيعي فالهواء الذي نتنفسه يحتوي على أكثر من 78% منه على غاز النتروجين، كما أنه يتجمع في التربة وعندما يتم حراثة الأرض من أجل القيام بعمليات الزراعة فإن محتوى المادة العضوية يبدأ بالتأكسد ويتم نقل نتروجين التربة إلى نترات فإذا لم تستخدم هذه النترات في نمو المحاصيل فإنها تكون عرضةً للنفوذ من خلال التربة إلى المياه الجوفية وذلك بسبب انحلالية النترات الكبيرة في المياه.

ويستخدم النتروجين كمادة مغذية من أجل المحاصيل الزراعية فمنذ سنوات قديمة كان الفلاحون يضيفون النتروجين إلى المحاصيل الزراعية عن طريق إضافة مخلفات الحيوان أو الإنسان أو البقول أو الأسمدة.

كما أن عملية النترجة الحيوية تحدث في الطبيعة بشكل تلقائي، وهذه العملية تبدأ بتثبيت النتروجين الجوي وتحوله من الشكل الغازي إلى مركبات منحلة في التربة،

وذلك بمساعدة عوامل جوية (برق ورعد) ومساعدة النباتات البقولية في تثبيت النتروجين، هذه النباتات تحول قسمًا من النتروجين إلى مركبات تحوي على شوارد الأمونيوم، فتقوم بعض أنواع البكتريا التي تتعايش مع جذور النباتات البقولية مثل الأنواع التابعة للجنس (Rhizobiom) بنزع ذرات الهيدروجين وتحويل مركبات الأمونيوم إلى شوارد النتريت والتي تتم أكسدتها بمساعدة البكتريا لتتحول إلى نترات كما في الشكل (١-١)، كما أن هناك أنواعًا أخرى من البكتريا تعمل على إرجاع (denitrification) شوارد النترات لتتحول في النهاية إلى نتروجين غازي N_2 مرة أخرى فتكمل بذلك دورة النتروجين في الطبيعة [٥].



الشكل (١-١)

إن النترات مادة منحلة في الماء وتتسرب بسهولة مع المياه خلال التربة، والأمونيوم كذلك منحل بالماء ولكنه يُمتص بقوة من قبل التربة.

إن نتروجين الأمونيوم يتحول بسرعة عن طريق البكتريا الموجودة في التربة إلى نترات وذلك عند درجات حرارة فوق عشر درجات مئوية فعند إضافة النتروجين إلى التربة يصبح جزءاً من دورة النتروجين. وعندما تفوق الكمية الإجمالية للنتروجين الكمية المستخدمة من قبل النباتات فإن النترات تتجمع في التربة وقد تصل إلى المياه الجوفية بالارتشاح.

وتختلف إمكانية الإرتشاح بالنسبة للنترات باختلاف نوع التربة أو الأمطار أو الري.فالتربة الرملية وبوجود أمطار غزيرة أو ري كثيف تكون نفوذة بشكل كبير للنترات.

ولأن حركة النترات التي تحصل عبر التربة كانت تحصل من قديم الزمان فإنه لن نتوقع إيقاف أو إزالة حركة النترات إلى المياه الجوفية. لكن الاستخدام الجائر للسماد يمكن أن يزيد احتمال حدوث إرتشاح للنترات إلى المياه الجوفية.

نستنتج مما سبق أن عملية تلويث المياه الجوفية بالنترات لا تكون نتيجة النشاطات البشرية فقط وإنما يساهم إنتاج المحاصيل ومنشآت الدواجن والتخلص من النفايات في تقديم الكمية الأكبر من النترات إلى المياه الجوفية.

١-٢- تأثير النترات والنتريت على الصحة العامة [6]:

إن مركبات النتروجين تسبب مشاكل صحية كثيرة إذا وصلت إلى جسم الإنسان فهي تصيب الأطفال بصورة خاصة الأصغر من ستة أشهر، حيث أن شوارد النترات تتحول إلى شوارد النتريت في معدة الطفل وإن النتريت المنقول إلى جسم الأطفال يستهلك الأكسجين الموجود في خضاب الدم (Hemogloben) متحولًا إلى النترات مرة ثانية ومؤديًا إلى نقص الأكسجين في الدم، وكنتيجة لذلك يحصل الغثيان، ويحصل ضيق في التنفس وتظهر البقع الزرقاء على الجلد، وتعرف هذه الظاهرة بظاهرة الطفل الأزرق.

وتشير التقارير الطبية إلى وجود ربط بين انتشار أمراض محددة مثل (ضـــعف النمو عند الأطفال، أمراض الكلى، نقص المناعة، أمراض السرطانات، أمـــراض الجهاز العصبي) ووجود تراكيز عاليـــة لـــبعض المـــواد الكيميائيـــة (النتـــرات، الكادميوم، الزرنيخ، الرصاص،.........) في مياه الشرب بالإضافة إلـــى إمكانيـــة وجود هذه المركبات في المنتجات النباتية والحيوانية، حيث أن هـــذه المركبـــات تتراكم في التربة، ويبقى قسم منها في التربة، وقسم آخر ينتقل مع مياه الأمطـــار الراشحة عبر التربة إلى المياه الجوفية، فيؤدي ذلك إلى تلويث المياه الجوفية التي تعتبر مصدراً أساسياً لمياه الشرب.

وقد أثبتت الدراسات العلمية أن المياه ذات المستوى الأعلى من 100 mg/L مـــن النترات قد تسبب أضرارًا حتى بالحيوانات المجترة وصغار الـــدجاج والخيـــول. ويوجد أمراض ربما يكون لها علاقة بالتلوث بالنترات مثل اضـــطراب الجهـــاز العصبي ومرض قصور القلب التي مازالت قيد البحث حتى الآن ولم يتم توثيقهـــا بشكل جيد [6].

الفصل الثاني

طرق معالجة النترات بشكل عام وأدبيات معالجة النترات في مفاعل الحجر الكلسي والكبريتي باستعمال البكتريا ذاتية التغذية بشكل خاص

٢-١- طرق إزالة النترات من المياه الجوفية [7] :

إن النترات يمكن أن تُزال بالطرق الفيزيائية – الكيمائية أو بالعمليات البيولوجية.

٢-١-١- العمليات الفيزيائية – الكيميائية لإزالة النترات:

وهي طرق معروفة وتجتمع على مبدأ واحد هو نقل التلوث من سائل ملوث إلى سائل أكثر تلوثًا يجب التخلص منه وبمعظم الحالات يتم هذا التخلص إلى المياه الجوفية مرة أخرى ومنها:

٢-١-١-١- إزالة النترات بالتبادل الأيوني:

يمكن أن تُزال النترات بطرق التناضح العكسي أو التحليل الكهربائي أو التبادل الأيوني.

وحتى الآن فإن التبادل الأيوني هو العملية الوحيدة التي تُستعمل على أرض الواقع لهذا الهدف وهي العملية الوحيدة التي أخذت كفايتها من الدراسة المخبرية.

إن استعمال التبادل الأيوني لإزالة النترات يجب أن يُدقق تبعًا للعديد من العوامل:

١- إن قيمة (SS) للماء الذي يجب معالجته يجب أن تكون أقل من (1mg/l)، وخلافًا لذلك فإن المواد الصلبة العالقة المحجوزة في سرير التبادل الأيوني سوف تؤدي إلى ضياعات حمولة كبيرة وإلى غسيل متكرر للسرير وإلى اهتراء مبكر للرزين.

٢- يجب أن يُدقق التركيب الأيوني للماء بصرف النظر عن شوارد (NO_3^-) إذ أنه عندما يمتزج الرزين بكلور الصوديوم فإن الرزين سيحتجز شوارد (SO_4^{2-}) وبعض شوارد (HCO_3^-) ويستبدلها بشوارد (Cl^-). وبالتالي فإن تركيز شوارد (Cl^-) في الماء المعالج يمكن أن يصبح كبيرًا. بعض أنواع الرزينات تقاوم هذه المشكلة بأنها تحتجز النترات في المقام الأول ولكن سعتها التبادلية هي أقل.

٣- يجب أن تؤمن إزالة لمحلول التجديد الذي يحتوي على النترات والكبريتات من الماء الخام بالإضافة إلى جزء من شوارد البيكربونات ونسب عالية من كلور الصوديوم المستعمل للتجديد. ومن المفضل أن نؤمن قناة خاصة لتصريف هذا السائل.

٤- يجب أن ندقق تأثير درجة حرارة الماء المعالج.

ويبين الشكل (٢-١) منشأة لإزالة النترات بالتبادل الأيوني [7,8].

الشكل (٢-١) مخطط إزالة النترات لمحطة تنقية مياه سطحية تدفقها $600\ m^3$ وذلك باستعمال التبادل الأيوني

وهذه المحطة هي ذات تدفق مقداره $0.167\ m^3/sec$ حيث مصدر المياه هو المياه السطحية. يضاف الكلور إلى الماء الخام كما تضاف المادة المروبة ومساعدات الترويب بعدها يدخل الماء إلى المروق ذي النبض ثم إلى مرشحات الكربون المنشط ثم تساق نسبة 70% من التدفق إلى المبادلات الأيونية المؤلفة من ثلاثة أعمدة قطر كل منها 2.5m بسرعة جريان مقدارها $7.9\times10^{-3}\ m/sec$ ومن ثم

يمزج التدفق المعالج مع الجزء غير المعالج ليذهب الجميع إلى الأوزنة ثم إلى التعقيم الإضافي بالكلور.
يتم تجديد المبادل بالتيار المعاكس ويحفظ سائل التجديد في الفصل الجاف في أحواض قليلة العمق لتجفيفه أما في فصل الأمطار فيُضخ إلى أقرب مجرى متاح.

والعملية التي تحدث في التبادل الأيوني هي مبادلة أيونات الكلور بأيونات النترات والكبريتات في الماء، وعندما يُشبع المبادل بأيونات النترات فإنه تتم إعادة تجديده بمحلول مركز من كلور الصوديوم (يمكن استخدام البيكربونات بدلًا من الكلور).

عيوب الطريقة:

للتبادل الأيوني عيوبًا حيث أن الرزين يفضل تبادل الكبريتات وبالتالي فإنه من أجل المياه ذات المحتوى العالي من الكبريتات يقل تبادل النترات وتقل فاعلية النظام وإذا أصبح الرزين مشبعًا فإنه يطلق النترات مكان الكبريتات مما يؤدي إلى تركيز متزايد من النترات في المياه المعالجة.

وأيضًا فإن عملية التبادل الأيوني قد تجعل من الماء عامل تآكل. وأخيرًا قد يكون التبادل الأيوني باهظ التكاليف ويتطلب صيانة واستيراد رزينات [7,8].

٢-١-٢- إزالة النترات بالعمليات البيولوجية: [7,8]

٢-1-2-1- الشروط الأساسية للعملية:

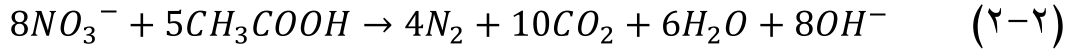
هذه التكنولوجيا تستعمل البكتريا الملتصقة وإن استعمال البكتريا عضوية التغذية *(hetotrophic bacteria)* التي تستعمل الكربون والنتروجين لأيضها هو التكنولوجيا الأكثر شيوعًا في هذا المجال. حيث تحصل البكتريا على طاقتها من المغذيات الغنية بالكربون كما في التفاعلات الآتية:

مع الإيتانول:



$$12NO_3^- + 5C_2H_5OH \rightarrow 6N_2 + 10CO_2 + 9H_2O + 12OH^- \qquad (٢-١)$$

مع حمض الخل:



$$8NO_3^{-} + 5CH_3COOH \rightarrow 4N_2 + 10CO_2 + 6H_2O + 8OH^{-} \qquad (٢-٢)$$

إن المظاهر البارزة لهذه العملية هي ما يلي:

١- نقل النترات إلى نتروجين غازي.

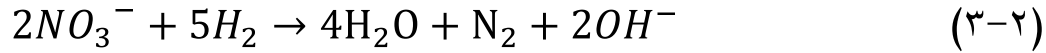
٢-يمكن معالجة الحمأة الناتجة والتي هي فائض الكتلة الحيوية مع حمأة مياه المجاري المنزلية.

٣-العملية ذات تأثير ضعيف على التوازن الكربوني للماء.

٤-العملية حساسة لتغيرات الحرارة ومن الصعب تطبيقها في درجات حرارة أخفض من *7°-8°C*.

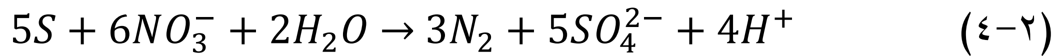
٥-يتطلب الإقلاع الأول لها مدة شهر تقريبًا لإتمام نمو البكتريا.

وقد أجريت بحوث أيضًا على البكتريا ذاتية التغذية (autotrophic bacteria) التي تنمو باستعمال الهيدروجين كما في المعادلة الآتية:



$$2NO_3^{-} + 5H_2 \rightarrow 4H_2O + N_2 + 2OH^{-} \qquad (٣-٢)$$

وفي حالة وجود دعم غني أو مغني بالكبريت يكون التفاعل كما يلي:

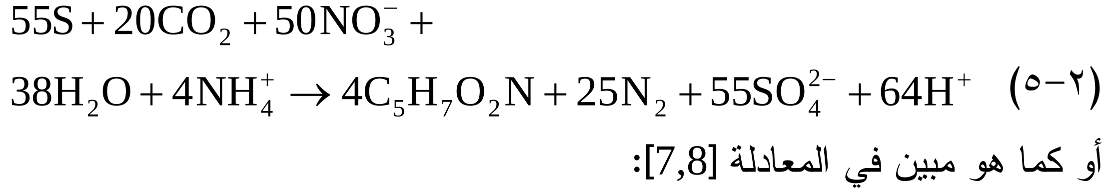


$$5S + 6NO_3^{-} + 2H_2O \rightarrow 3N_2 + 5SO_4^{2-} + 4H^{+} \qquad (٤-٢)$$

أظهرت النتائج أن العملية باستعمال هذه البكتريا هي بطيئة وتحتاج إلى زمن تماس كبير[7,8].

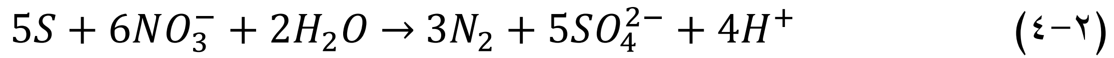
وفي هذه العملية فإن البكتريا ذاتية التغذية التي ستنشط تبعاً للمغذيات المؤمنة هي البكتريا مثل thiobacillus denitificans and thiomicrospira denitrifican، إن مصدر الطاقة لهذه البكتريا الذاتية التغذية والمزيلة للنترات يأتي من تفاعلات الأكسدة والإرجاع مع عناصر مثل الهيدروجين أو الكبريت كمانح إلكترون أما مصدر الكربون فيكون من مركبات الكربون اللاعضوي مثل CO_2, HCO_3^- [9,10,11,12,13] وإن الحجر الكلسي هو الذي يجب أن يقدم القلوية

والكربون اللاعضوي. ويقوم الحجر الكلسي أيضًا بدور المحافظة على قيمة pH عندما يتحول الكبريت إلى كبريتات وتنتج بالتالي الكتلة الحيوية $C_5H_7O_2N$. هـــذه البكتريا تستطيع أن تؤكسد طيفاً واسعاً من مركبـــات الكبريـــت المرجعـــة مثـــل $H_2S, S, S_2O_3^{2-}, S_4O_3^{2-}, SO_3^{2-}$ [14,16] وذلك أثناء إرجاعها للنترات أو النتريت إلـــى نتروجين غازي كما هو مبين في المعادلة الآتية [9,14 ,15]:



$$55S + 20CO_2 + 50NO_3^- + 38H_2O + 4NH_4^+ \rightarrow 4C_5H_7O_2N + 25N_2 + 55SO_4^{2-} + 64H^+ \quad (٢-٥)$$

أو كما هو مبين في المعادلة [7,8]:



$$5S + 6NO_3^- + 2H_2O \rightarrow 3N_2 + 5SO_4^{2-} + 4H^+ \quad (٢-٤)$$

وهذه الطريقة تتميز بسهولة التشغيل وكفاءة المعالجة وهي أيضًا اقتصادية حيـــث أننا لن نضطر إلى استيراد مواد من الخارج لتنفيذها فكل ما تحتاجه هو مفاعـــل (reactor) أسطواني مملوء بحبيبات كربونـــات الكالســـيوم وبحبيبـــات الحجـــر الكبريتي وبعضًا من الأنابيب والمضخات وأحواض تجميع الماء.

وفي أبحاث DAVID G. LAMPE و TIAN C.ZHANG [١٤] تم دراســـة إزالة النترات باستخدام البكتريا ذاتية التغذية في مفاعل تم ملؤه بمزيج من الحجر الكلسي والكبريتي تحت ظروف هوائية أو لا هوائية. حيث أنه في هذه الأبحـــاث فإن كفاءة إزالة النترات والكبريتات المنتجة والكتلة الحيوية المتجمعة كانت أكثـــر في الظروف الهوائية منها في الظروف اللاهوائية. والمحتـــوى البكتيـــري فـــي الظروف اللاهوائية كان يدل على كلا البكتيريا ذاتية التغذية القادرة على تحويـــل النترات إلى نتروجين غازي والبكتريا التي لا تحول النترات إلى نتروجين غازي ومن هذه البكتيريا thiobacillus thiooxidans التي تتشـــكل فـــي الظـــروف اللاهوائية. [14]

٢-١-٢-٢- العوامل التي تتأثر بها إزالة النترات في مفاعل الحجر الكلسي والكبريتي وباستخدام البكتريا ذاتية التغذية:

إن عملية إزالة النترات من المياه الجوفية في مفاعل الحجر الكلسي والكبريتي وباستخدام البكتريا ذاتية التغذية (sulfur-limestone autotrophic denitrification processe) *(SLAD)* تتأثر بمجموعة من العوامل منها:

زمن المكوث الهيدروليكي و معدل التحميل الحجمي في المفاعل، وقيمة *pH* للماء المعالج، ودرجة الحرارة، و نسبة الحجر الكلسي إلى الحجر الكبريتي في المفاعل، وحجم حبيبات الحجر الكبريتي، و نوعية المغذيات المضافة لتحسين أداء البكتريا أثناء المعالجة، وقيمة الكبريتات الناتجة عن عملية إزالة النترات .

أ-تأثير زمن المكوث الهيدروليكي و معدل التحميل الحجمي في المفاعل على أداء عملية إزالة النترات:

لقد تم الحصول على كفاءة عالية لإزالة النترات (تقريباً *95%*) من أجل معدل تحميل على سرير المفاعل يصل حتى القيمة $260g(NO_3\text{-}N)/d\text{-}m^3$ مع أزمنة مكوث هيدروليكية تتراوح من *6* إلى *11* ساعة [*16,17*] إن الكفاءة الأعظمية للإزالة التي هي أكبر من *95%* تم الحصول عليها عند معدلات تحميل *75-(225)*$g(NO_3\text{-}N)/d.m^3$، إن زمن المكوث القصير يؤثر على أداء عملية إزالة النترات بشكل ملحوظ حيث أنه من أجل معدل تحميل $246gr(NO_3\text{-}N)/d$ للمتر المكعب من الوسط الداعم و زمن مكوث هيدروليكي *2.5* ساعة كانت كفاءة إزالة النترات حوالي *80%* [*16,18*] وإن كفاءة إزالة النترات ستنخفض عندما يكون زمن المكوث الهيدروليكي أقل من ثلاث ساعات لذلك فإن كلاً من زمن المكوث و معدل تحميل نتروجين النترات على المتر المكعب من الوسط الداعم يجب أخذهما بعين الاعتبار في معايير التصميم. لذلك يوصي Tain [*16*] بأن يكون زمن المكوث الهيدروليكي أكثر من ثلاث ساعات لتحقيق كفاءة إزالة للنترات > *90%* .

عندما كان معدل تحميل نتروجين النترات أقل من $150g(NO_3\text{-}N)/d.m^3$ على الوسط الداعم وزمن المكوث الهيدروليكي مساوياً أو أطول من *6* ساعات لم

يكشف عن نتريت في التدفق الخارج . أما عندما كان معـــدل تحميـــل نتـــروجين النترات أكبر من $200g(NO_3\text{-}N)/d.m^3$ على الوسط الداعم و زمـــن مكـــوث 6 ساعات فهذا أدى إلى قيمـــة للنتريـــت تتـــراوح بـــين $(0.3\text{-}1)mg/l(\ NO_2\text{-}N)$ [16,17] لذلك يوصي Tain [16] بأن يحافظ على زمن مكوث للنتـــرات ســـت ساعات أو أكثر و معدل تحميل للنترات أقـــل مـــن $200g(NO_3\text{-}N)/d.m^3$ فـــي الوسط حتى لا يبقى نتريت أكثر من $1mg/l(NO_2\text{-}N)$.

ب- تأثير الـــ *PH* على أداء عملية إزالة النترات:

في عملية *SLAD* (إزالة النترات باستعمال الحجر الكبريتي والحجـــر الكلســـي وبوجود البكتريا ذاتية التغذية) تنتج شوارد الهيدروجين الموجبة H^+ ومن الممكن أن ينخفض الـــ *pH* في النظام

وقد أعتقد أن الحجر الكلسي يقدم قلوية كافية عند النسبة حجر كبريتي إلى حجر كلسي *(S/L)* (*2:1*) أي عندما يكون حجم الحجر الكبريتي هو ضعف حجم الحجر الكلسي مما يساهم في إبقاء *pH* للتدفق الخارج عند مستوى ثابت نسبياً [16].

ت- تأثير درجة الحرارة على أداء عملية إزالة النترات:

لقد تم الحصول على المعدل الأعظمي لإزالـــة النتـــرات عنـــد الدرجـــة *30°C* [16,19].

ث- تأثير نسبة الحجر الكلسي إلى الحجر الكبريتي في المفاعـــل علـــى أداء عملية إزالة النترات:

لقد وجد أنه عندما يكون حجم الحجر الكبريتي ضعف حجم الحجر الكلســـي فـــإن هذه النسبة ستكون كافية لدعم النمو البكتيري [16,20] وذلك عندما تتراوح أبعاد جزيئات الكبريت و الحجر الكلسي بين*mm*(*2.36-4.76*).

في تجارب أخرى أخذت نسب مختلفة بين الحجر الكلســـي والحجـــر الكبريتـــي لدراسة تأثير نسبة الحجر الكبريتي إلى الحجر الكلسي على كفاءة المعالجة وكانت

هذه النسب عبارة عن نسبة كتلة إلى كتلة وليست نسبة حجم إلى حجــم كســابقتها [21]

في هذه التجارب حُضر محلول النترات بماء مقطر، وأعطت النســبة $1:0=S:L$) أي أن الحشوة كانت فقط حجر كبريتي ولم يتم وضع حجر كلسي) كفــاءة إزالــة نترات عالية لكن لم تعتبر هذه النسبة كنسبة مثلى وذلك بسبب قيمة pH المنخفضة .$pH<6$

لكن عندما استخدم الحجر الكسلي كضابط لقيمة pH فإن قيمة pH تــم ضــبطها لتكون ($PH=\underline{+}8$) من أجل كافة النسب.

كما وجد أن pH يزيد من أجل نسبيتن الأولى كانت ($3:1=S:L$) وهذه النسبة أدت إلى كفاءة إزالة نترات عالية $>95\%$ ، و إن إنتاج الكبريتات أيضاً كان عالياً .

والنسبة الثانية هي ($1:1=S:L$) وهذه النسبة أدت إلى إزالة نترات (98%) وإنتاج الكبريتات لم يكن عالياً مقارنة مع النسب الأخرى المختبرة [21].

كما تم دراسة تأثير نسب أخرى من الحجر الكبريتي إلى الحجر الكلســي علــى كفاءة المعالجة حيث أنه في هذه التجارب حضر محلول النترات بماء الصنبور.

حيث أن النسب التالية ($3:1$،$2:1$،$1:0$،$1:1$) أعطت كفاءة إزالة نترات مشــابهة لكفاءة إزالة النترات للعينات المحضرة بالماء المقطر، و pH وجد ليكون بشــكل تقريبي 7 لكافة النسب.

حيث أنه من هذه الدراسة وجد أن النسبة ($1:1$) كانت النسبة المثلى فــي تحقيــق كفاءة إزالة نترات عالية و بإنتاج كبريتات أقل.

النسبة ($S:L=1:1$) (كتلة : كتلة) قد تم ضبطها لمعرفة قابلية إزالة النترات مــن المياه الجوفية [21,22] كذلك النسبة ($S:L=1:1$) (حجم : حجــم) أشــير إليهــا لإعطاءالنسبة الأعظمية لإزالة النترات[21,23]

على أية حال فإن النسب (*1:2* ، *1:1* ، *2:1*) أعطت نفس النتائج فيمـــا يتعلــق بكفاءة إزالة النترات[*21*,24] كذلك تم الاستنتاج في تقارير أخرى أن النسبة المثلى لإزالة النترات هي (*S:L*) = (*3:1*) (حجم : حجم) [*21,25*].

وبما أن النسب الأقل كانت تقلل من مساحة السطح الخارجي للكبريت والذي يشكل الحامل الأساسي للكتلة البكتيرية، والنسب الأكبر مــن (*S:L*) = (*3:1*) (حجــم : حجم) يمكن أن تعطي قلوية غير متكافئة ضمن النظـــام نتيجـــة نقــص انحـــلال كربونات الكالسيوم ونتيجة لذلك فإن قيمة *pH* ستتناقص إلى أكثر مــن ٢ والتـــي يمكن أن تحد من تحويل النترات إلى نتروجين غازي، حيــث أن كفـــاءة إزالـــة النترات في الظروف الهوائية كانت تختلف عن كفاءة إزالة النترات في الظـــروف اللاهوائية حيث أن معدل إزالة النترات في الظروف الهوائية كان أكبر والكبريتات المنتجة في الظروف اللاهوائية كانت أقل من الكبريتات المنتجة فـــي الظـــروف الهوائية. [*14*]

إن قلوية الوسط لا تتأثر فقط بالحجر الكلسي الموجود في المفاعل لكن تتأثر أيضاً بالتفاعلات الكيميائية والبيولوجية بواسطة البكتيريا ذاتية التغذية لإزالـــة النتـــرات والحجر الكلسي المنحل [*15*,26].

حيث تم قياس الكبريتات للماء المعالج عند النسب المختلفة لحجم الحجر الكبريتي إلى حجم الحجر الكلسي ووجد أن كمية الكبريتات في الماء المعالج زادت عنـــدما نقصت نسبة الحجر الكبريتي إلى الحجر الكلسي وازداد عندها معدل إزالة النترات حيث أن قيمة الكبريتات الناتجة كانـــت عنـــد النســـب (4:1, 3:1, 2:1, 1:1) بالتتابع (189, 213, 210, 225)mg-s/L. [*15*]

إن هذه الاختلافات في النسب قد تعزى إلى الاختلافات في الظروف المخبريـــة وخصائص كل من الكبريت والحجر الكلسي (حجم الجزيئات،. الخ) [*21*].

ج- تأثير حجم حبيبات الحجر الكبريتي على كفاءة المعالجة:

لتقييم تأثير حجم الحجر الكبريتي على كفاءة المعالجة فإن حبيات الحجر الكبريتي تم تصنيفها إلى مجموعات تبعاً لقطرها (أقل من 2mm، *بين* (2-5)mm، أكثر من *5mm*). حدد تأثير حجم حبيبات الحجر الكبريتي على كفاءة المعالجة من أجل تركيز بدائي للنترات 60mg/l as N ووجد أن معدل إزالة النترات كان أكبر عندما نقص حجم حبيبات الحجر الكبريتي ومن أجل حجوم لحبيبات الحجر الكبريتي (أقل من 2mm، بين (2-5)mm، أكثر من *5mm*) كانت قيمة النترات في الماء المعالج هي (2.883,2.494, 0.677)mg/l asN *بالتتابع*.

فسرت هذه النتائج بالمساحات السطحية المتوفرة لحبيبات الحجر الكبريتي عند الحجوم المختلفة حيث أنه عندما يتناقص حجم حبيبات الحجر الكبريتي فإن المساحة السطحية لحبيبات الحجر الكبريتي ستزداد وبالتالي فإن إزالة النترات المعتمدة على أكسدة الكبريت ستزداد. [*15,27*]

د: تأثير نوعية المغذيات على أداء عملية إزالة النترات في مفاعل *(SLAD)* :

لقد تم إجراء دراسة على المغذيات التي ساعدت في عملية *SLAD*(إزالة النترات باستعمال الحجر الكبريتي والحجر الكلسي وبوجود البكتريا ذاتية التغذية في معظم الحالات فإن المغذيات التي حُصل عليها من الحجر الكلسي كانت غير كافية في المياه التي تتم معالجتها. لإضافة مغذيات فإن أغلب الباحثين طبقوا وصفة *(Barl srud and Bual srud 1954)* أو الوصفة المعدة من قبل *(Batchelor and Lawrance)* حيث أنه كلا الوصفتين احتوت على كمية كبيرة من الفوسفور، ليس أقل من *10mg/L* فوسفور لكل ليتر.

كذلك وجد أن الفوسفور عند القيمة *0.1mg/L* كانت كافية لدعم نمو الخلايا بشكل جيد، لذلك يمكن إهمال إضافة كمية كبيرة من الفوسفور كمغذيات حيث أنه من غير المعروف فيما إذا كان الفوسفور عاملاً أساسياً من أجل إزالة النترات.

في عملية *SLAD* (إزالة النترات باستعمال الحجر الكبريتي والحجر الكلسي وبوجود البكتريا ذاتية التغذية) أشارت النتائج إلى أن الفوسفور عند القيمة *0.05mg/L* ليس عاملاً أساسياً من أجل عملية *SLAD* عندما يكون تركيز نتروجين النترات في التدفق الداخل *30mg/l* NO_3-*N* و زمن مكوث هيدروليكي *HRT=6h*.

ولقد تم تلقيم ثلاثة مفاعلات (١-٢-٣) بتراكيز مختلفة من الفوسفور

(6.67, 0.133 , 0.067)mg/L على التوالي وبعد العمل لمدة ١٦ يوم فإن المفاعلات الثلاثة حافظت على كفاءة عالية في إزالة النترات أكثر من (٩٩%)

وقد تبين أن المفاعل(٢) الذي تم تلقيمه *0.133mg/L* فوسفور لديه الأداء الأفضل كان إنجاز المفاعل (١) الذي تم تلقيه بـ *0.067mg/l* فوسفور والمفاعل (٣) الذي تم تلقيمه بـ *6.67mg/l* من الفوسفور كان أداءهما مشابهاً للمفاعل (٢)الذي تم تلقيمه بـ *0.133mg/l* .

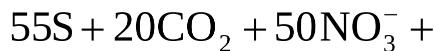
خلال فترة السبع عشرة يوماً تقلبت كفاءة إزالة النترات لكل مفاعل ضمن نسبة *0.8%* بما أن هذا التقلب كان أقل من *5%* فهو يعتبر كشرط حالة شبه ثابتة، كانت قيمة النترات في المياه الناتجة *0.3mg/L*(NO_3-*N*)، كما أن معدل تحميل نتروجين النترات ازداد بشكل أكبر $(204.1 \rightarrow 256.9)$ *gr* NO_3-$N/d.m^3$ في الوسط للمفاعلات الثلاثة (١-٢-٣) حيث أن تركيز نتروجين النترات في محلول الماء الخام كان *50mg/L*(NO_3-*N*)، وزمن مكوث هيدروليكي قيمته ست ساعات، في اليوم ٦٣ ازداد تركيز الفوسفور في المفاعلات (١-٢-٣) إلى *(8.33 , 0.167 , 0.083)mg/L* فوسفور على التوالي بعد العمل لمدة ١٣ يوم فإن المفاعل (١) الذي تم تلقيمه *0.083mg/L* فوسفور والمفاعل (٢) الذي تم تلقيمه *0.167mg/L* فوسفور، هذان المفاعلان أنجزا العمل بكفاءة لإزالة النترات أكثر من *95%*، أما المفاعل (٣) الذي تم تلقيمه *8.33mg/L* فوسفور كان انجازه

هو الأسوأ، لكن كفاءة إزالة النترات مازالت أكثر من *95%*، ضمن هــذه الفتــرة تراكم في النظام النتريت *(1→3) mg/L* $(NO_2\text{-}N)$.

اعتماداً على النتائج السابقة استنتج أن الفوسفور لا يشكل عاملاً حدياً لنمو الخليــة البكتيرية التي تساهم في عملية إزالة النترات في مفاعل الحجر الكلسي والكبريتي وذلك عندما يكون معدل تحميل النترات أقل من $256.9gNO_3\text{-}N/d$ لكل متــر مكعب من الوسط الداعم و*0.00167mg/L* فوسفور لكل $mg/LNO_3\text{-}N$ ١(يعني *0.05mg* فوسفور لكل واحد ليتر) وذلك من أجل $30mg(\ NO_3\text{-}N)$ أو *0.083 mg/L* فوسفور من أجل $50mg(\ NO_3\text{-}N)$ يكون كافيًا من أجل الحصول علــى كفاءة إزالة نترات جيدة أكثر من *95%*، وقيمة تركيز الفوسفور هذه كانت أقــل بكثير من قيمة *10mg/L* فوسفور من أجل تركيز $30mg/l(\ NO_3\text{-}N)$ [16,28].

هـ- إنتاج الكبريتات من عملية إزالة النترات فــي مفاعــل الحجــر الكلســي والكبريتي وباستخدام البكتريا ذاتية التغذية (*SLAD*):

وجد أن معدل إنتاج الكبريتات هو *7.10 mg* لكل من $1\ mg\ NO_3\text{-}N$ التي أزيلت من الماء الخام بسبب المعالجة إن نسبة إنتاج الكبريتات النظرية المعتمــدة علــى المعادلة (٢-٥) هي $7.54mg\ SO_4^{2-}$ لكل $1mg\ \ NO_3\text{-}N$ (الداخلة في التفاعــل) التي أزيلت من الماء الخام بسبب المعالجة، و التي هي أعلى قليلاً من تلك القيمــة الناتجة عن هذه التجارب[١٦] و ربما يكون هناك عدة أسباب لذلك .




$$55S + 20CO_2 + 50NO_3^- + 38H_2O + 4NH_4^+ \rightarrow 4C_5H_7O_2N + 25N_2 + 55SO_4^{2-} + 64H^+ \quad (٢-٥)$$

١- ربما تحدث في هذه العملية إزالةً للنترات باستخدام بكتيريا عضــوية التغذيــة [*16,18,29,30*] وهذه تعطي نسبة منخفضة لإنتاج الكبريتات لأن الكبريت لــن يستخدم في عملية إزالة النترات باستخدام الكبتريا عضوية التغذية.

٢- من الممكن أن يتراكم النتريت عندما يكون معدل تحميل النتــرات مرتفعــاً، والذي سوف يحد من إكمال عملية إرجاع النترات إلى غاز النتروجين و إكمــال

تحويل الكبريت إلى كبريتات وفقاً لنسبة إنتاج الكبريتات في هذه الدراسة ، فإنه عندما يكون تركيز نتروجين النترات في التدفق الداخل أكبر من *14mg/l* (حيث أن تركيز الكبريتات للمياه الجوفية التي تتم معالجتها في يفترض قيمته تساوي *150mg/l*) و بالتالي سيكون كبريتات التدفق الخارج أكبر من *250mg/l* . لذلك فإن الإنتاج العالي للكبريتات في التدفق الخارج مهم في عمليات *SLAD* الأمرالذي يمكن أن يحد من تطبيقاتها [١٦].

في دراسة مشابهة وجد أن تركيز الكبريتات ازداد مع زيادة التركيز الابتدائي لنتروجين النترات [*21*] حيث أن نسبة الكبريتات المنتجة إلى النترات المزالة وجدت لتكون (*6:1*) [*21,31*] من أجل NO_3-*N* *1mg* مزالة باستخدام بكتريا ذاتية التغذية بجزيئات كبريت بقياس*mm* (*2.8* حتى *5.6*) فإن *7.89 mg* من الكبريتات SO_4^{2-} قد تم إنتاجها .

الفصل الثالث

الدراسة المختبرية لعملية إزالة النترات في مفاعل الحجر الكلسي والكبريتي بوجود البكتريا ذاتية التغذية (autotrophic bacteria)

مقدمة:

إن الإزالة البيولوجية للنترات في مفاعل الحجر الكلسي والكبريتي تعتمد على البكتريا ذاتية التغذية والتي هي بحاجة إلى دعم من الكبريت وسنحصل على هذا الدعم في بحثنا باستخدام الحجر الكبريتي كحامل للغشاء البيولوجي.

ويعرف الحجر الكبريتي في الأسواق السورية بالكوكرت وهو يحصل عليه عادةً من تجمعات خام الكبريت التي تنتسب إلى الصخور الحاملة للجص الجوراسية العمر في السلسلة التدمرية (قرب تدمر) وعلى السفح الجنوبي لنفس السلسلة، وهو يرافق طبقات الجص في جبال قلعة الحيرة في موقع يعرف (بالمغارة) ويرتبط تواجده هنا بصدوع وفوالق تنتشر على طول المنحدر الشمالي للمنطقة التدمرية. يقع أعمق تجمعات الكبريت هنا على عمق 31m عن السطح بطول يبلغ 150m[٣٢] حيث أن الحجر الكبريتي يمكن أن يكون له الأشكال الآتية[٣٣] :



الشكل (٣-١)

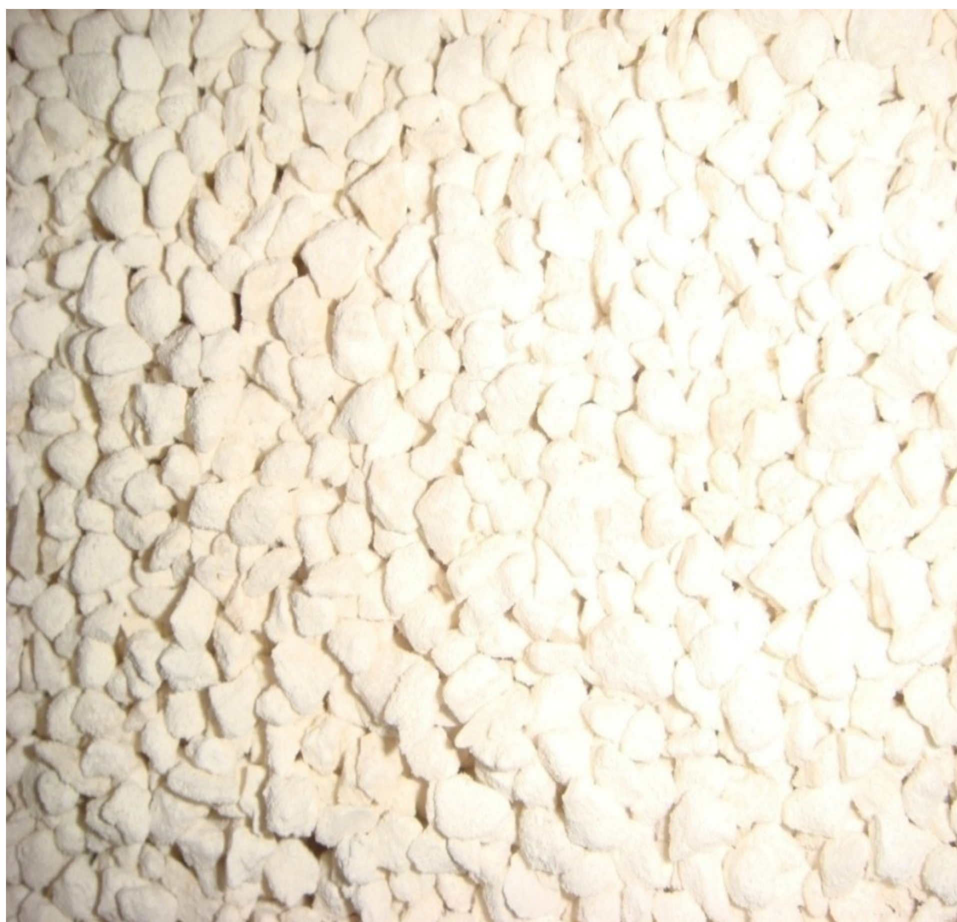
أشكال حجر الكبريت

٣-١- المفاعل المخبري المستعمل في دراسة عملية إزالة النترات من المياه الملوثة بها بالعمليات البيولوجية:

تستعمل في هذه العملية البكتريا ذاتية التغذية (autotrophic bacteria) التي تنمو بشكل ملتصق على وسط غني بالكبريت لذلك تم اختيار مفاعل بشكل اسطوانة ذات قطر 10cm وارتفاع 2m ملئت هذه الاسطوانة إلى ارتفاع

175cm بمزيج من الحجر الكلسي والحجر الكبريتي وبأقطار (2-5)mm بحيـــث كان حجم الحجر الكلسي نصف حجم الحجر الكبريتي، بحيث يفترض أن يـــؤمن الحجر الكلسي تغذية البكتريا بالكربون ويؤمن الحجر الكبريتـــي تغذيـــة البكتريـــا بالكبريت اللذين تحتاجهما البكتريا لأيضها.

ويبن الشكل (٣–2) حبيبات الحجر الكلسي المستعمل في الجهاز، كما يـــبن الشكل (٣–3) حبيبات الحجر الكبريتي المستعمل كوسط داعم للبكتريا.



الشكل (٣–2)

الحجر الكلسي المستعمل في التجارب المخبرية



الشكل (٣-3)

الحجر الكبريتي المستعمل في التجارب المخبرية

وتم سند هذا الوسط الداعم على طبقة من البحص ذي الأقطــار المتدرجــة بارتفاع 5cm موضوعة على مصفاة في أسفل الجهاز كما تــم وصــل المفاعــل بمجموعة من الأنابيب والسكور والأحواض كما يلي:

يوصل الحوض (١) عبر السكر (١٢) والمضخة (٤) والسكر (٩) (الــذي استعمل لمعايرة تدفق الماء الخام في فترة الإقلاع) بأنبوب إلــى أســفل المفاعــل لتأمين دخول معاير للماء الخام إلى المفاعل، ويحوي حوض الماء الخام (١) على سخان كهربائي ذي ترموستات أتوماتيكي (٥) لتأمين المحافظة على درجة ثابتــة للحرارة أثناء إجراء التجارب مقدارها C°(2±22).

تتم إعادة تدوير ماء الإقلاع إلى خزان الماء الخام بأنبوب مجهــز بالســكر (١٣) الذي يفتح فقط في فترة الإقلاع ويغلق في حالة العمل الطبيعي للجهاز.

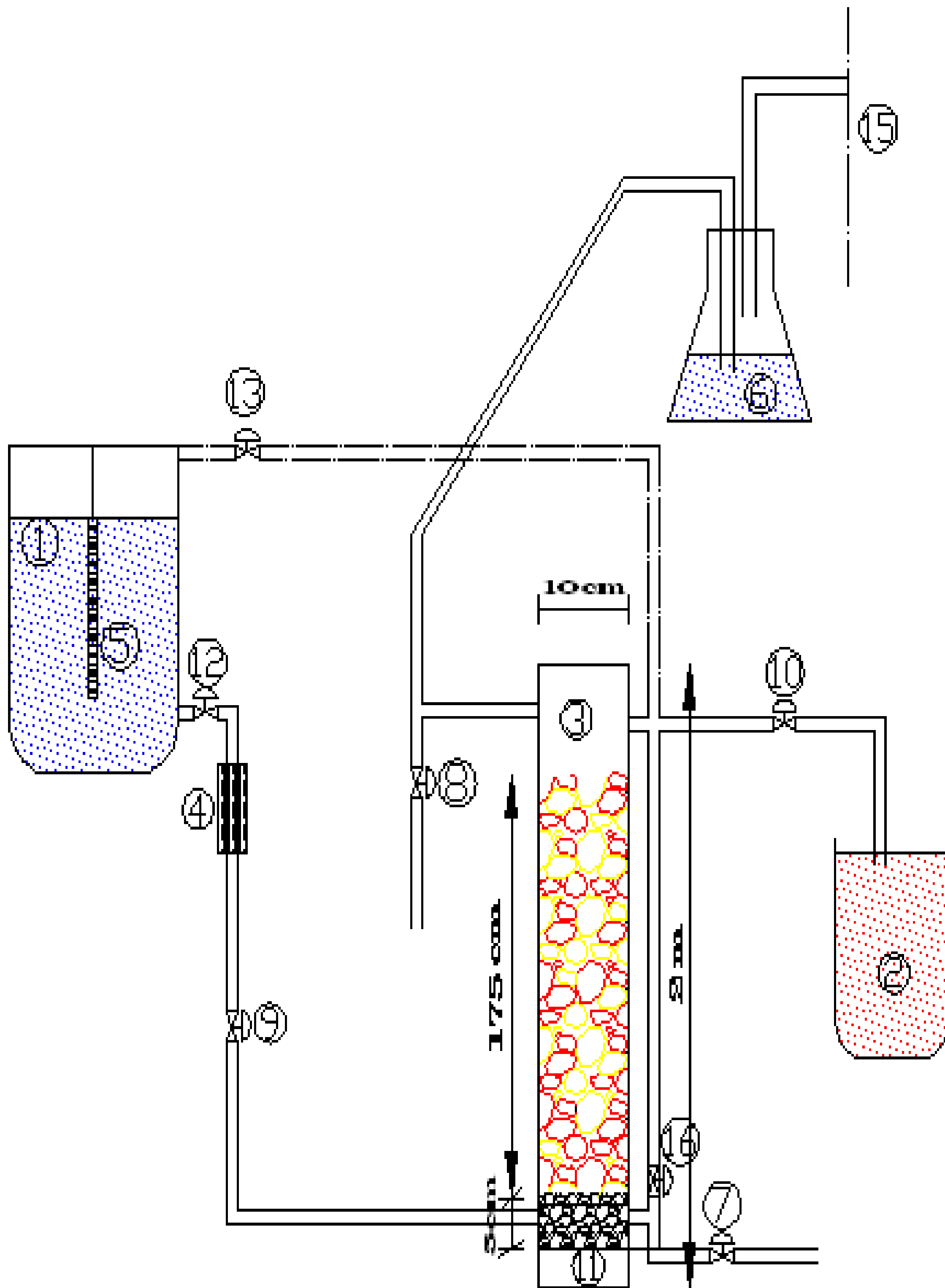
يتم صرف الماء المعالج إلى الخزان (٢) من أعلى الجهاز بـــأنبوب مجهـــز بالسكر (١٠) الذي يفتح في حالة العمل الطبيعي للمعالجة (عنـــد إغـــلاق الســـكر (١٣)).

يتم صرف الغازات الناتجة عن المعالجة (والتـــي يمكـــن أن تكـــون غـــاز النتروجين أو غاز النتروز أو غاز أكسيد النتريك) من أعلى الجهاز إلـــى خـــزان صغير (٦) سعته 4L مملوء إلى منتصفه بالماء بحيث تغمر فوهة أنبوب صـــرف الغازات بالماء منعًا لدخول الهواء إلى الجهاز ومن ثم تصرف الغـــازات الناتجـــة عن المعالجة من الخزان (٦) إلى نافذة الغرفة (١٥).

تتم عملية غسيل الوسط الداعم للبكتريا عند اللزوم من أسفل الجهـــاز عبـــر السكر (٧) بحيث يخرج ماء الغسيل من أعلى الجهاز عبر السكر (٨) إلى شـــبكة المجاري.

يوجد بجانب الجهاز أنبوب شفاف مجهز بسكر (١٦) يوضح حركة الماء في الجهاز أثناء الإملاء الأول للجهاز، ويكون السكر (١٦) مغلقًا في باقي الأحـــوال لعمل الجهاز ما عدا الإملاء الأول للجهاز.

ويبين الشكل (٣-4) رسمًا تخطيطيًا للجهاز المستعمل لإجراء التجارب.



الشكل (٣-4)

مفاعل الحجر الكلسي والكبريتي الذي استعمل في إجراء التجارب المخبرية

كما يبدو على الشكل (٣-5) صورة جسم المفاعل المستعمل مخبريًا.



الشكل (٣-5)

المفاعل المخبري

كما يظهر الشكل (٣-6) السكر المستعمل لإدخال ماء الغسيل عند اللزوم والموجود أسفل المفاعل.



الشكل (٣-6)

السكور الموجودة أسفل المفاعل

كما يظهر الشكل (٣-7) السكر الموجود أسفل المفاعل والذي يستخدم لمعايرة التدفق الداخل إلى المفاعل وذلك خلال فترة إقلاع المفاعل.



الشكل (٣-7)

السكور الموجودة أسفل المفاعل

كما يظهر الشكل (٣-8) السكرين الموجودين أعلى المفاعل والذين يستخدم أحدهما لتصريف الماء المعالج الخارج من المفاعل والسكر الآخر لتصريف مـــاء الغسيل عند اللزوم.

الشكل (٣-8)

السكران الموجودان أعلى المفاعل

كما يظهر الشكل (٣-9) خزان الماء المعالج الذي سعته 3oL تقريبًـــا مـــع السكر الموجود لمعايرة التدفق الخارج



الشكل (٣-9)

خزان الماء المعالج مع السكر المستعمل لمعايرة التدفق الخارج

كما يظهر الشكل (٣-10) خزان الماء الخام وقد تم وضع سخان كهربائي ذي ترموستات أتوماتيكي فيه للتحكم بدرجة حرارة الماء الداخلة إلى المفاعل، والوعاء المستخدم لمنع دخول الأكسجين الخارجي لداخل المفاعل حيث تم وضع أنبوبين فيه تم غمر أحدهما في الماء والآخر تم وصله إلى النافذة لخروج غاز النتروجين المتجمع إلى المحيط الخارجي والمضخة الموجودة هي لتدوير الماء ضمن المفاعل خلال فترة الإقلاع للحصول على النمو البكتيري.



الشكل (٣-10)

خزان الماء الخام الذي يحوي على السخان الكهربائي مع الوعاء المستخدم لمنع دخول الأكسجين الخارجي

كما يظهر الشكل (٣-11) المضخة المستعملة لتدوير الماء ضمن المفاعل خلال فترة الإقلاع للحصول على النمو البكتيري.



الشكل (٣-11)

المضخة المستخدمة لتدوير الماء خلال فترة الإقلاع

٣-٢- الدراسة التجريبية لعملية المعالجة البيولوجية للمياه الجوفية الملوثة بالنترات باستعمال الحجر الكبريتي والحجر الكلسي وبوجود البكتريا ذاتية التغذية:

٣-٢-١- مواصفات المياه المستعملة خلال فترة إقلاع الجهاز للحصول على النمو البكتيري:

بدأ العمل في المفاعل بتأمين عملية الإقلاع الأولي أي عملية زرع البكتريا على سطوح حبيبات المفاعل وخاصة منها الحجر الكبريتي. تم هذا الإقلاع بتغذية المفاعل بمياه تركيبية غنية بالنترات وبدورة مغلقة (تم استخدام نترات الصوديوم كمصدر للنترات) ووصل تركيز النترات البدائي إلى (130mg/L) وتم إضافة فوسفات الصوديوم للحصول على المغذي الفوسفوري للبكتريا بتركيز فوسفات (10mg/L)asPO_4^{3-} بالإضافة إلى بيكربونات الصوديوم كمصدر أساسي للكربون بحدود (84mg/L)asC وتم استخدام مضخة غسالة أتوماتيك لتدوير

الماء أثناء فترة الإقلاع كما تم تنظيم التدفق الداخل للمفاعل بحدود (43ml/sec) مما يعطي زمن مكوث وسطي /6/ ساعات وكانت درجة حرارة المياه الداخلة إلى المفاعل بحدود (22 ± 2)°C والتي تم تنظيمها بوساطة السخان الكهربائي الموضوع في خزان الماء الخام. وكانت مواصفات الماء الخام الذي استخدم في عملية الإقلاع مبينة في الجدول التالي:

الجدول (١):

TDS (mg/L)	الناقلية (μs/cm)	pH	الكبريتات (mg/L)	النتريت (mg/L)	النترات (mg/L)
430	574	7.61	59.3	0	130

واستمرت عملية إقلاع المفاعل حتى تم تشكيل غشاء بيولوجي على سطح حبيبات الحجر الكبريتي. وهذا الغشاء البيولوجي المتشكل عبارة عن طبقة من الكتلة البيولوجية (Biomass) تتألف من البكتريا التي تنمو على سطح الحجر الكبريتي متغذية على الكبريت والمغذيات الكربونية والفوسفورية المضافة إلى الماء ومن منتجات هذه البكتريا.

استمرت فترة الإقلاع ما يتراوح بين(٢٠–45) يومًا تبعًا لسلاسل التجارب المختلفة وكان في نهاية الإقلاع يتشكل طبقة لزجة على سطوح حبيبات الكبريت ويصل النترات في ماء الإقلاع إلى قيمة صغيرة جدًا.

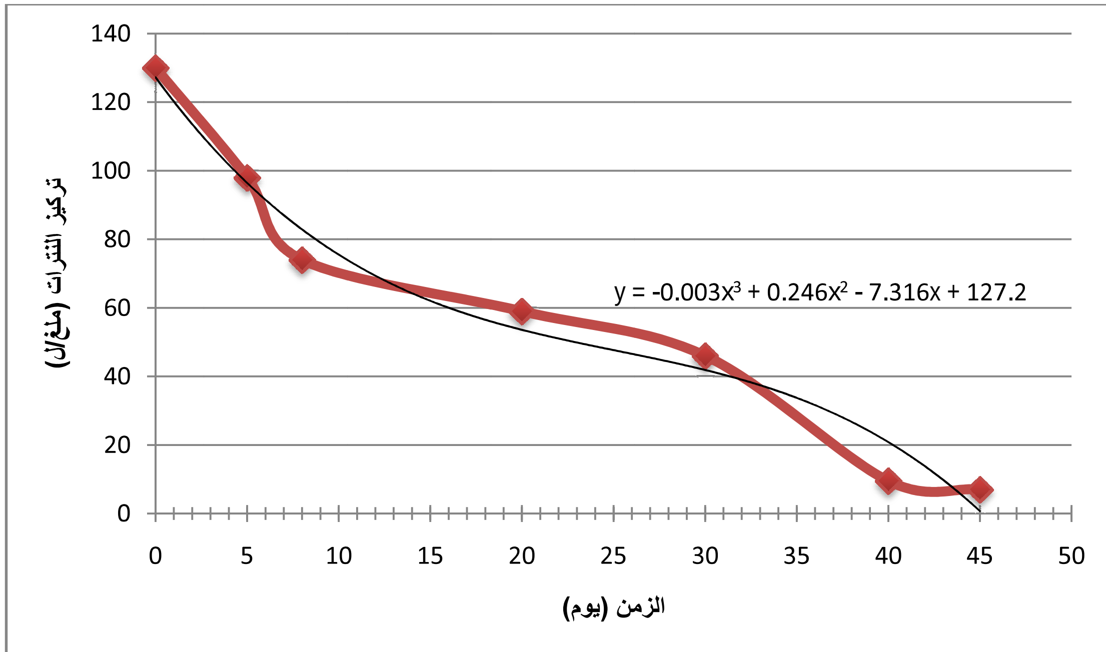
وتأكدنا من إقلاع المفاعل وذلك لأنه بعد الزمن 40 يوم من عمل المفاعل ثبتت تقريبًا قيمة النترات على قيمة صغيرة ومقبولة ولم يحصل أي تغيير في قيمتها. عندها يتم التخلص من ماء الإقلاع بإلقائها إلى شبكة المجاري.

ويمكن تلخيص القيم التي حصلنا عليها أثناء عملية الإقلاع في الجدول(٢) الذي يظهر تطور قيم النترات والنتريت والكبريتات و PH والناقلية و TDS أثناء عملية الإقلاع:

الجدول(٢)

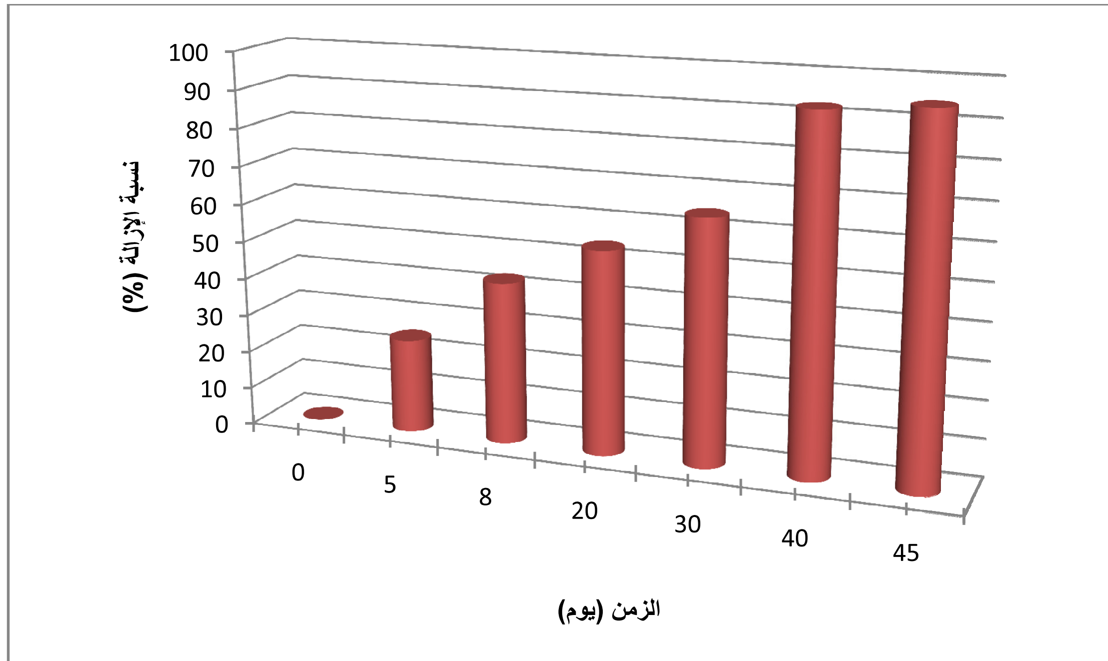
TDS (mg/L)	الناقلية (µs/cm)	PH	الكبريتات (mg/L)	النتريت (mg/L)	نسبة الإزالة (%)	النترات (mg/L)	الزمن (day)	تاريخ العينة	رقم العينة
1106	1475	8.37	59.3	0	0	130	1	28/10/2009	1
1110	1480	7.25	85.5	0.009	25	98	5	02/11/2009	2
987	1317	7.48	111.7	0.008	43	74	8	05/11/2009	3
1057	1410	7.6	365.5	0.01	54	59	20	17/11/2009	4
1068	1425	7.91	615.5	0.006	64.6	46	30	27/11/2009	5
1110	1480	8.11	915.5	0.003	92.6	9.5	40	07/12/2009	6
1162	1550	8.3	1194	0.003	94.6	7	45	12/12/2009	7

ويمكن رسم المنحنيات الآتية التي تعبر عن التغيرات الحاصلة في مرحلة الإقلاع:



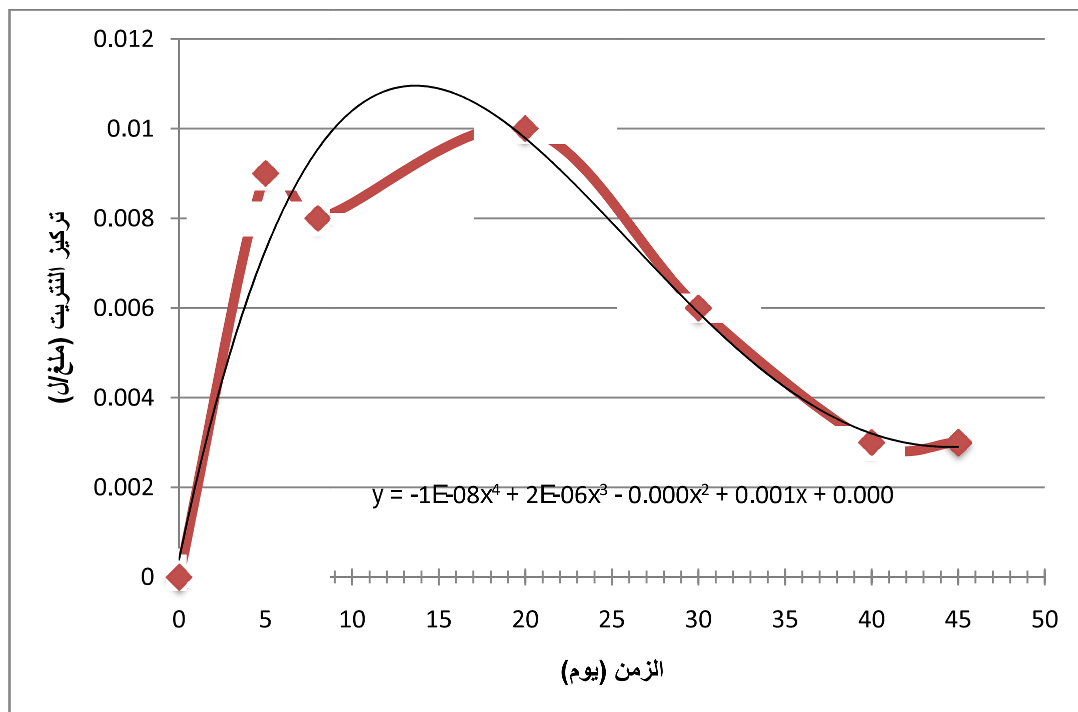
الشكل (٣-١٢)

تطور قيم النترات في مياه الإقلاع مع الزمن أثناء عملية الإقلاع



الشكل (٣-١٣)

النسبة المئوية لإزالة النترات أثناء عملية الإقلاع



الشكل (٣-١٤)

تطور قيم النتريت في مياه الإقلاع مع الزمن أثناء عملية الإقلاع

من الجدول (٢) ومن المنحنيات (٣-١٢، ٣-١٣، ٣-١٤) نلاحظ ما يلي:

١-كان هبوط قيم النترات في الفترة الأولى من الإقلاع يترافق مع بعض الارتفاع لقيم النتريت ثم استقر الوضع في الأيام الأخيرة من الإقلاع على قيم منخفضة للنتريت ومنخفضة للنترات.

٢-بدأ ظهور الكبريتات بكميات كبيرة في ماء الإقلاع بعد زمن تماس للماء مع الكبريت يزيد عن ثمانية أيام مما أعطانا أمانا" أنه بزمن تماس أقل من ثمانية أيام بكثير قد لا نعاني من مشكلة ارتفاع كبير لقيم الكبريتات في الماء.

٣-استمر إقلاع المفاعل في درجة حرارة $(22\pm2)^{\circ}C$ ما يقارب أربعين يومًا تقريبًا وهذا ما يتوافق مع ما أعطته المراجع [٧,٨] من أن العملية بطيئة الإقلاع.

٣- ٢- ٢- دراسة قابلية المعالجة للمياه الجوفية الملوثة بالنترات باستعمال الحجر الكبريتي والحجر الكلسي وبوجود البكتريا ذاتية التغذية باستخدام أزمنة مكوث مختلفة:

٣- ٢ - ٢-١- دراسة تأثير زمن المكوث في المفاعل على عملية المعالجة:

٣-٢-٢-١-١- كفاءة المعالجة من أجل زمن مكوث في المفاعل مقداره ٦ ساعات وتركيز بدائي للنترات في الماء الخام مقداره 200mg/l:

تم تركيب الماء الخام المستخدم للمعالجة مخبريًا بإضافة نترات الصوديوم بتركيز بدائي لشاردة النترات 200 mg/L حيث بدأ عمل المفاعل بتيار مستمر وبدون دورة مغلقة مع إضافة بيكربونات الصوديوم إلى الماء الخام كمغذي كربوني بتركيز للكربون بحدود (84mg/L) وإضافة فوسفات الصوديوم للحصول على المغذي الفوسفوري للبكتريا بتركيز للفوسفات يقارب (6.67mg/L) لكي تبقى كمية الفوسفور في الماء ضمن الحدود الآمنة لمياه الشرب والتي تعطيها تنظيمات UKلعام 1989 بقيمة أعظمية asP(2.2 mg/L) [٧,٣٤].

فكانت خصائص المياه الخام المدروسة موضحة في الجدول (٣):

الجدول (٣) خصائص المياه الخام المستخدمة

النترات (mg/L)	النتريت (mg/L)	الكبريتات (mg/L)	pH	الناقلية (µs/cm)	TDS (mg/L)
200	0	59.3	7.46	696	500

ملاحظة: فشلت التجارب الأولى التي قمنا بها في تنمية البكتريا التي يفترض أن تتغذى على الكبريت من الحجر الكبريتي وعلى الكربون من الحجر الكلسي ولم نحصل منها على أية معالجة ورأينا أنه قد يكون سبب هذا الفشل هو قساوة الحجر الكلسي المستعمل إذ لم يستطع أن يحرر في الماء كمية كافية من الكربون لتتغذى عليها البكتريا فأضفنا بيكربونات الصوديوم بالكمية المذكورة آنفاً مما أدى إلى تأمين الغذاء الكربوني اللازم للبكتريا ونجحت بفضل الله عز وجل السلاسل اللاحقة من التجارب.

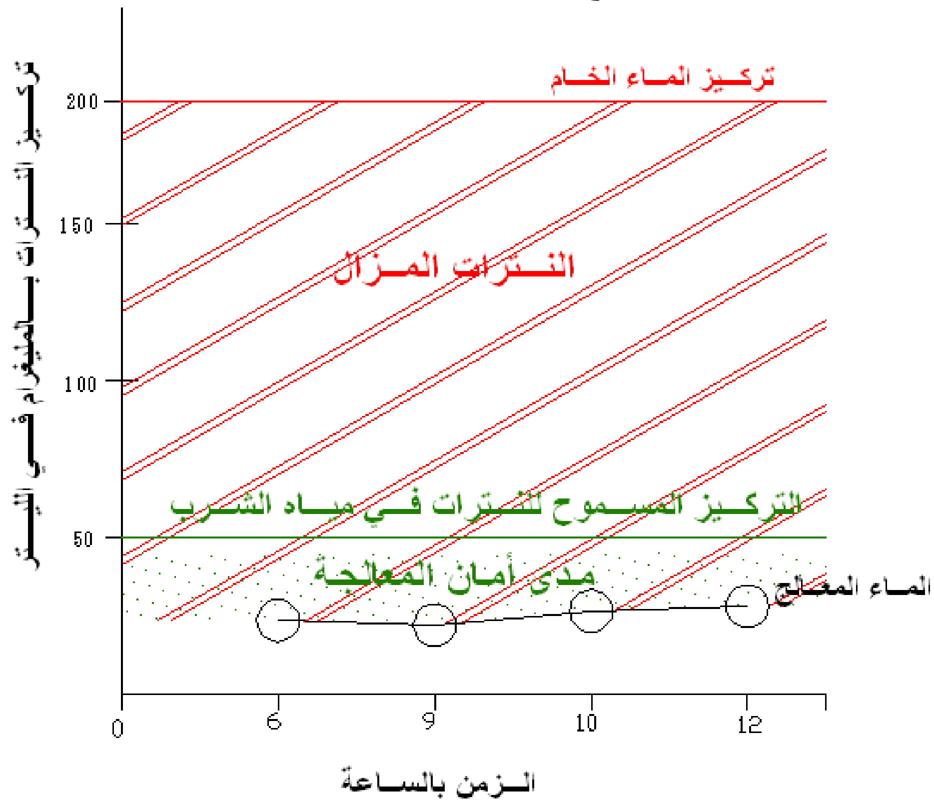
أما نتائج المعالجة من أجل زمن مكوث مقداره ست ساعات فهي مبينة في الجدول(٤):

الجدول(٤)

	قيم المؤشرات البدائية	قيم المؤشرات بعد ٦ ساعة من بدء عمل المفاعل	قيم المؤشرات بعد٩ ساعة من بدء عمل المفاعل	قيم المؤشرات بعد١٠ ساعة من بدء عمل المفاعل	قيم المؤشرات بعد١٢ ساعة من بدء عمل المفاعل	الحدود المسموحة تبعًا للمواصفات السورية ٢٠٠٧	الحدود المسموحة تبعًا لـ US EPA 1992 MCL
تركيز النترات (mg/L)	٢٠٠	23.5	22	26.5	28	٥٠	10N=44.3
نسبة الإزالة (%)	0	88.25	89	86.75	86	ــــــ	ــــــ
تركيز النتريت (mg/L)	0	0.04	0.03	0.04	0.05	0.2	1N=3.43
تركيز الكبريتات (mg/L)	59.3	306	298	255	297	250	400/500P
pH	7.46	8.5	7.35	7.4	8.05	6.5-9	6.5-8.5
الناقلية (µs/cm)	٦٩٦	1341	1600	1606	1550	ــــــ	ــــــ
TDS (mg/L)	٥٠٠	1006	1130	1135	1085	٩٠٠	1500

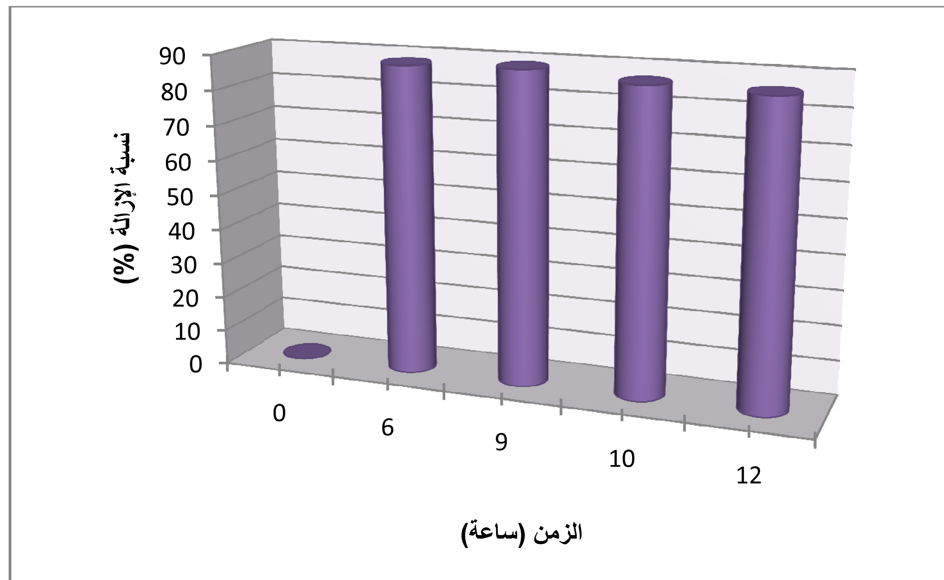
P: اقتراح

وتعبر المنحنيات الآتية عن النتائج السابقة:



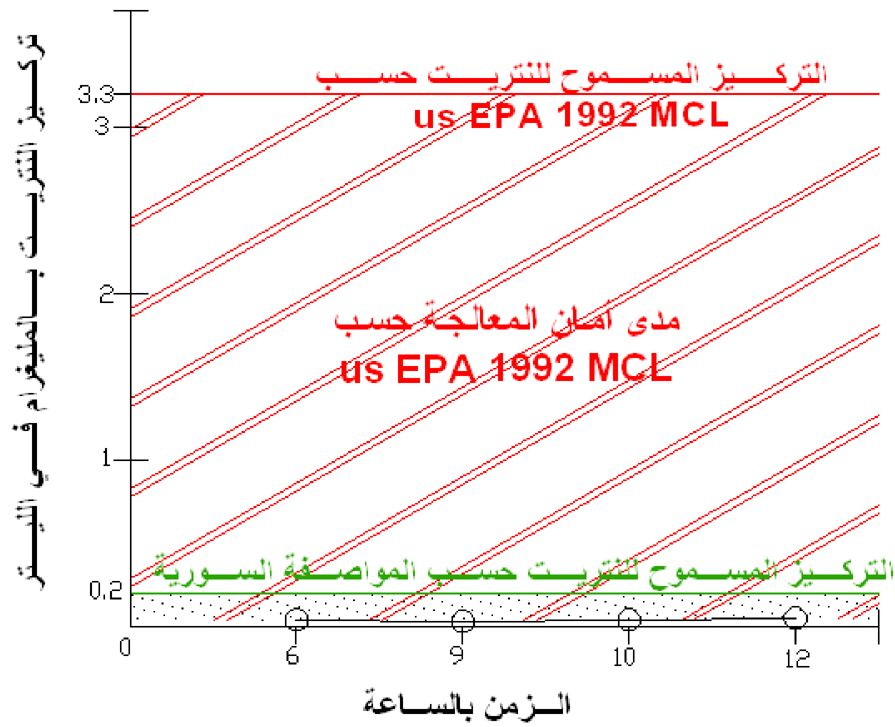
الشكل (٣-١٥)

تغير قيمة النترات مع الزمن أثناء عملية المعالجة بزمن مكوث ٦ ساعات



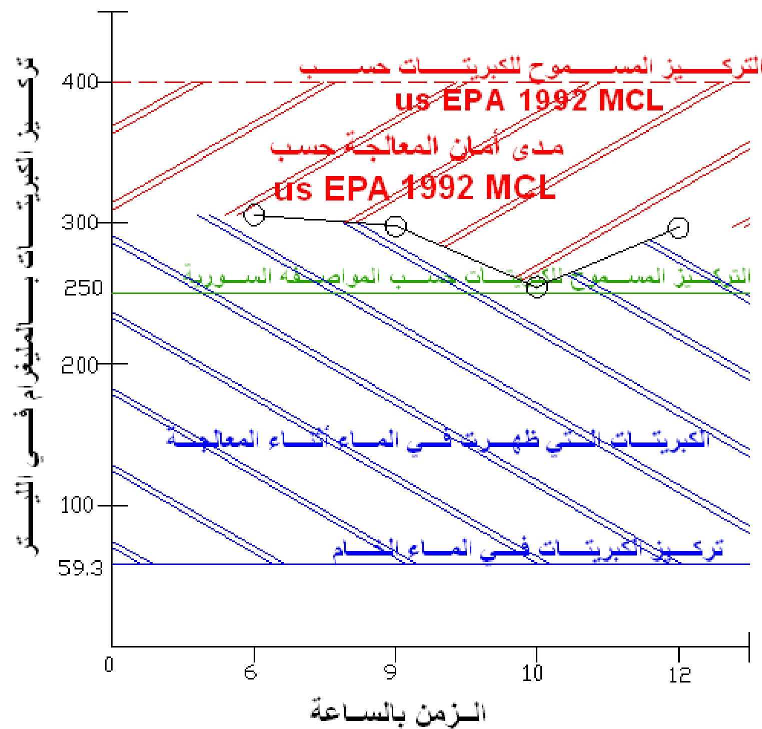
الشكل (٣-١٦)

تغير النسبة المئوية لإزالة النترات مع الزمن أثناء عملية المعالجة بزمن مكوث ٦ ساعات



الشكل (٣-١٧)

تغير قيمة النتريت مع الزمن أثناء عملية المعالجة بزمن مكوث ٦ ساعات



الشكل (٣-١٨)

تغير قيمة الكبريتات مع الزمن أثناء عملية المعالجة بزمن مكوث ٦ ساعات

التركيز المسموح للمواد الصلبة المنحلة حسب
us EPA 1992 MCL
مدى أمان المعالجة حسب
us EPA 1992 MCL
التركيز المسموح للمواد الصلبة المنحلة حسب المواصفة السورية
المواد الصلبة المنحلة في الماء المعالج
تركيز المواد الصلبة المنحلة في الماء الخام
تركيز المواد الصلبة المنحلة بالمليغرام في الليتر
1500
1125
900
750
500
375
0
6
9
10
12
الزمن بالساعة

الشكل (٣-١٩)

تغير قيمة TDS مع الزمن أثناء عملية المعالجة بزمن مكوث ٦ ساعات

التركيز المسموح لـ pH
حسب المواصفة القياسية السورية
قيمة pH
للماء الخام
التركيز المسموح لـ pH
حسب المواصفة القياسية السورية
قيمة pH
9
7.46
6.5
4
2
0
6
9
10
12
الزمن بالساعة

الشكل (٣-٢٠)

تغير قيمة pH مع الزمن أثناء عملية المعالجة بزمن مكوث ٦ ساعات

نلاحظ من الجدول (٤) والمنحنيات (٣-١٥، ٣-١٦، ٣-١٧، ٣-١٨، ٣-١٩، ٣-٢٠) ما يلي:

١-القيمة الوسطية للنترات في المياه المعالجة بتركيز بدائي للنترات 200mg/L وزمن مكوث هيدروليكي قيمته ٦ ساعات تساوي 25mg/L وهي ضمن الحدود التي يسمح بها النظام السوري علمًا أن التركيز المقبول للنترات في مياه الشرب هو (50mg/L) حسب المواصفة القياسية السورية رقم /45/ الخاصة بمياه الشرب كما أن القيمة الوسطية لنسبة الإزالة للنترات أثناء المعالجة كانت 87.5%.

٢- إن معدل التحميل الحجمي لنتروجين النترات الذي أعطى كفاءة إزالة نترات 87.5% وصل إلى $180\ g(NO_3\text{-}N)$ لكل متر مكعب من حجم الحوض في اليوم علماً بأنه قد استعمل مفاعل الحجر الكلسي والكبريتي لمعدل تحميل حجمي وصل إلى $260g(NO_3\text{-}N)/d\text{-}m^3$ *[16,17]* والذي أعطى كفاءة وصلت إلى *95%*.

٣-القيمة الوسطية للنتريت في المياه المعالجة بتركيز بدائي للنترات 200mg/L وزمن مكوث هيدروليكي قيمته ٦ ساعات تساوي 0.04mg/L وهي ضمن الحدود المسموحة لمياه الشرب حسب المواصفة القياسية السورية المذكورة أعلاه حيث تنص المواصفة على أن الحد المسموح به للنتريت في مياه الشرب هو (0.2mg/L) وهذا يدل على أن البكتريا كانت تقوم بمعالجة جيدة لمركبات النترات لنقلها إلى الشكل الغازي ضعيف الانحلال في الماء ولم تتوقف المعالجة عند الوصول إلى النتريت.

٤- قيمة الكبريتات في سلسلة التجارب السابقة كانت تتراوح بين 255mg/L وبين 306mg/L والقيمة الوسطية للكبريتات كانت 289mg/L وهي تتجاوز الحدود المسموحة حسب المواصفة السورية بقليل حيث أن قيمة الكبريتات حسب المواصفة السورية هي 250mg/L ولكنها ضمن الحدود

المسموحة للكبريتات تبعًا لـ US EPA 1992 MCL والتي هي 400mg/L والتي يقترح أن تُزاد إلى 500mg/L [7,34].

وإن المعادلة (٢-٤) من المرجع [٧,٨] تعطي ظهوراً للكبريتات بمقدار 1.29mg/l لكل 1mg/l من النترات المزال أي يجب أن تكون في حالتنا كمية الكبريتات النظرية الموجودة في الماء المعالج هي:

59.3+1.29*0.875*200=285.05mg/l

وإن زيادة قيمة الكبريتات عن هذا الرقم قد يعود إلى تأكسد الكبريت من الحجر الكبريتي بوجود الأكسجين المنحل في الماء، وإن نقصان الكبريتات عن هذه الرقم قد يعود إلى حصول بعض المعالجة بوساطة البكتريا عضوية التغذية (hetetrophic bacteria).

٥- في سلسلة التجارب السابقة كانت قيم pH للماء المعالج تتراوح بين 7.35وبين 8.05 بزيادة طفيفة عن قيمة pH للماء الخام 7.46 وهذه القيم جميعها ضمن الحدود المسموحة حسب المواصفة السورية لعام ٢٠٠٧.

وبشكل عام فإن إزالة النترات بطريقة مفاعل الحجر الكلسي والكبريتي تؤدي إلى ظهور شاردةH^+ وقد تمت هذه المعالجة بإضافة قلوي HCO_3^- كمغذي كربوني وإن المحصلة التي تسود هي التي تؤدي إلى تغيير قيمة pH باتجاهها.

٦- إن جميع قيم TDS للماء المعالج بالطريقة المذكورة أعلاه كانت تتراوح بين 1006mg/L وبين 1135mg/L وهي أكبر بقليل مما هو مسموح بالمواصفات السورية لعام ٢٠٠٧ 900mg/l واقتراحات WHO 1993 التي تسمح بقيمة تصل إلى 1000mg/L علماً بأن قيمة TDS بعد التجفيف بدرجة حرارة 180°C تبعًا لكل من توجيهات EC 1980 MAC GL وتنظيمات UK 1989 Max تسمح بقيمة لــTDS لمياه الشرب مقدارها 1500mg/L [7,34]. وقد يكون سبب هذا الارتفاع الطفيف لــ TDS هو المغذيات الغير مستهلكة من قبل البكتيريا.

وإن الارتفاع الطفيف لقيمة TDS للماء المعالج عن الحد المسموح في المواصفات السورية مع بقائها ضمن الحدود المسموحة للمواصفات العالمية لن يؤثر على تثمين معالجة المياه الجوفية بطريقة مفاعل الحجر الكلسي والكبريتي.

٧- إن إضافة مغذيات بيكربونات الصوديوم وفوسفات الصوديوم إلى الماء لتأمين نشاط البكتريا وفعالياتها في المعالجة لن يزيد تراكيز الصوديوم عن القيم المسموحة لمياه الشرب إذ أن التركيز المسموح لشوارد الصوديوم حسب المواصفة السورية القياسية لعام ٢٠٠٧ وكذلك الأمر حسب WHO 1993 هو 200mg/L. وإن ما أضفناه من مغذيات هو بيكربونات الصوديوم التي قيمة C منها هي 84mg/L وهي تعطي صوديوم بقيمة 162.24mg/L. وأضفنا فوسفات الصوديوم بقيمة لجذر الفوسفات بحدود 6.67mg/L وهي تعطي قيمة للصوديوم هي 1.61mg/L فيكون مجموع الصوديوم المضاف مع المغذيات لليتر الواحد هو163.85mg/L وهو ضمن الحدود المسموحة العالمية والسورية إذا لم يكن الماء ملوثًا سلفًا بقيم عظمى من الصوديوم. أما إذا كان الماء الخام ذا قيم عالية للصوديوم فيمكن اقتراح مغذيات أخرى لا تحتوي على الصوديوم وهي متوفرة.

٣-٢-٢-١-٢- كفاءة المعالجة من أجل زمن مكوث في المفاعل مقداره 9 ساعات وتركيز بدائي للنترات في الماء الخام مقداره 200mg/l:

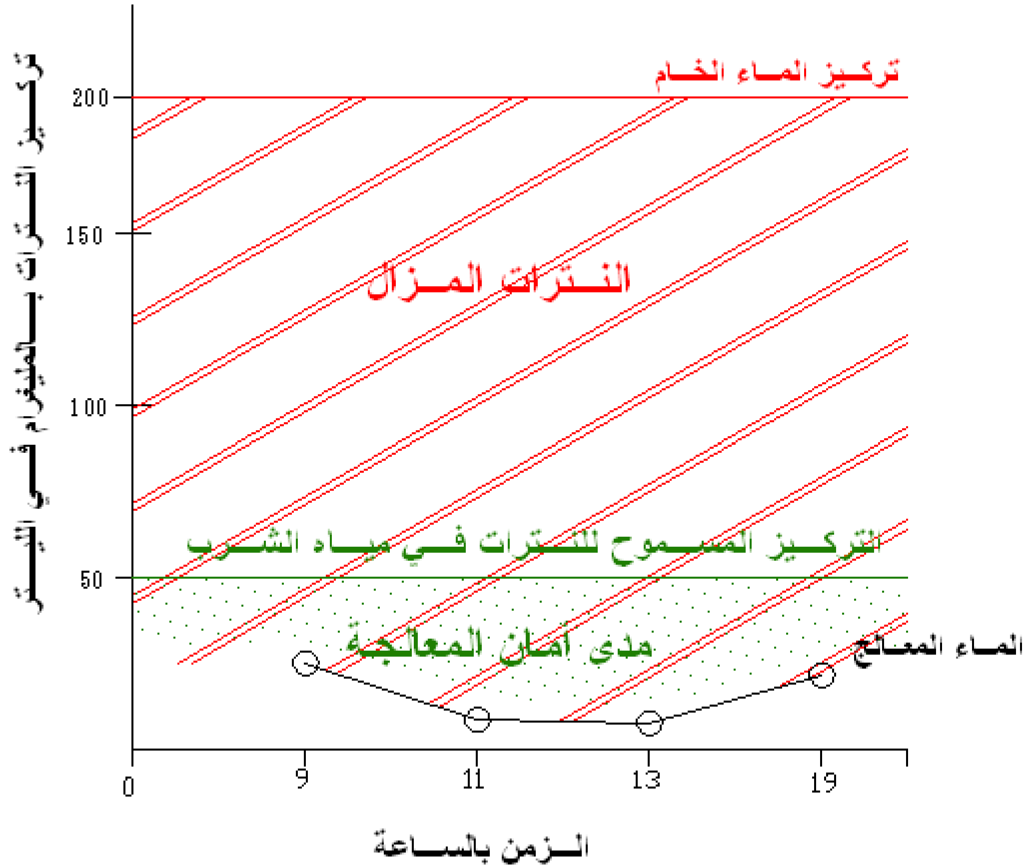
إن مواصفات الماء الخام المستخدم للمعالجة بزمن مكوث ٩ ساعات موضحة بالجدول (٣)

أما نتائج المعالجة فهي مبينة في الجدول(٥):

الجدول(٥)

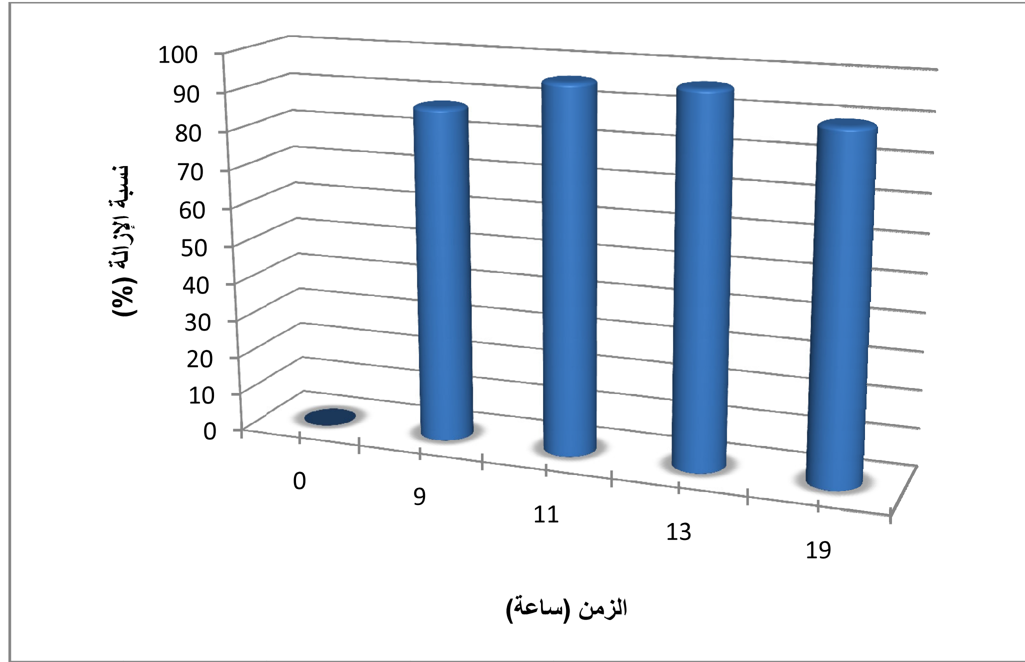
	قيم المؤشرات البدائية	قيم المؤشرات بعد ٩ ساعة من بدء عمل المفاعل	قيم المؤشرات بعد ١١ ساعة من بدء عمل المفاعل	قيم المؤشرات بعد ١٣ ساعة من بدء عمل المفاعل	قيم المؤشرات بعد ١٩ ساعة من بدء عمل المفاعل	الحدود المسموحة تبعًا للمواصفات السورية ٢٠٠٧	الحدود المسموحة تبعًا لـ US EPA 1992 MCL
تركيز النترات (mg/L)	200	25	8.4	7.5	21.5	٥٠	10N=44.3
نسبة الإزالة (%)	0	87.5	95.8	96.25	89.25	ـــــ	ـــــ
تركيز النتريت (mg/L)	0	0.02	0.04	0.05	0.01	0.2	1N=3.43
تركيز الكبريتات (mg/L)	59.3	211.5	102.5	120.5	115.5	250	400/500P
pH	7.46	8.78	7.77	7.7	8.11	6.5-9	6.5-8.5
الناقلية (µs/cm)	٦٩٦	1620	1548	1525	1463	ـــــ	ـــــ
TDS (mg/L)	٥٠٠	1150	1087	1070	1029	٩٠٠	1500

وتعبر المنحنيات الآتية عن النتائج السابقة:



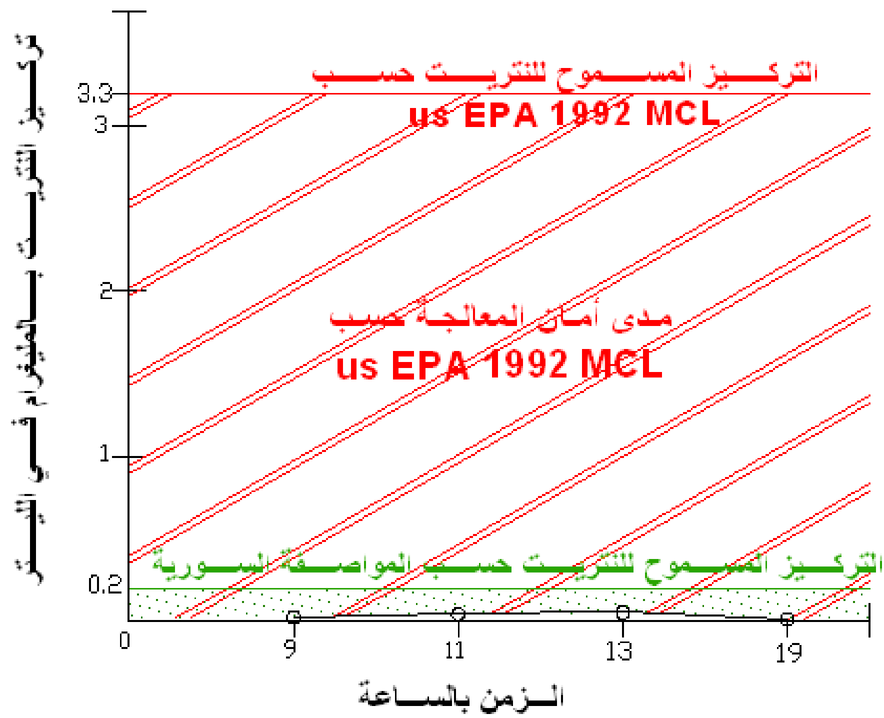
الشكل (٣-٢١)

تغير قيمة النترات مع الزمن أثناء عملية المعالجة بزمن مكوث ٩ ساعات



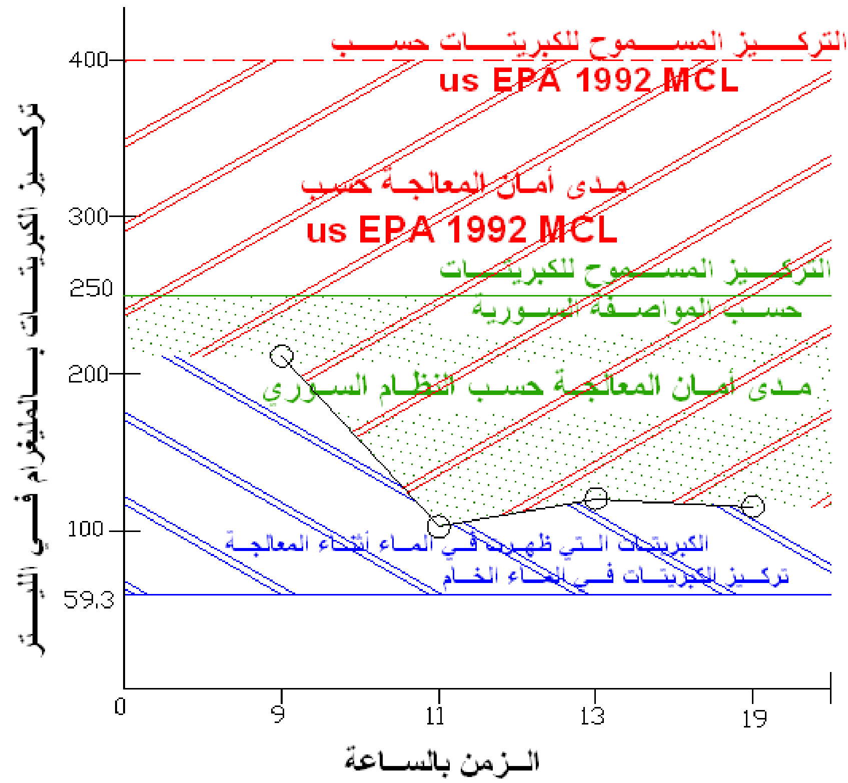
الشكل (٣-٢٢)

تغير النسبة المئوية لإزالة النترات مع الزمن أثناء عملية المعالجة بزمن مكوث ٩ ساعات



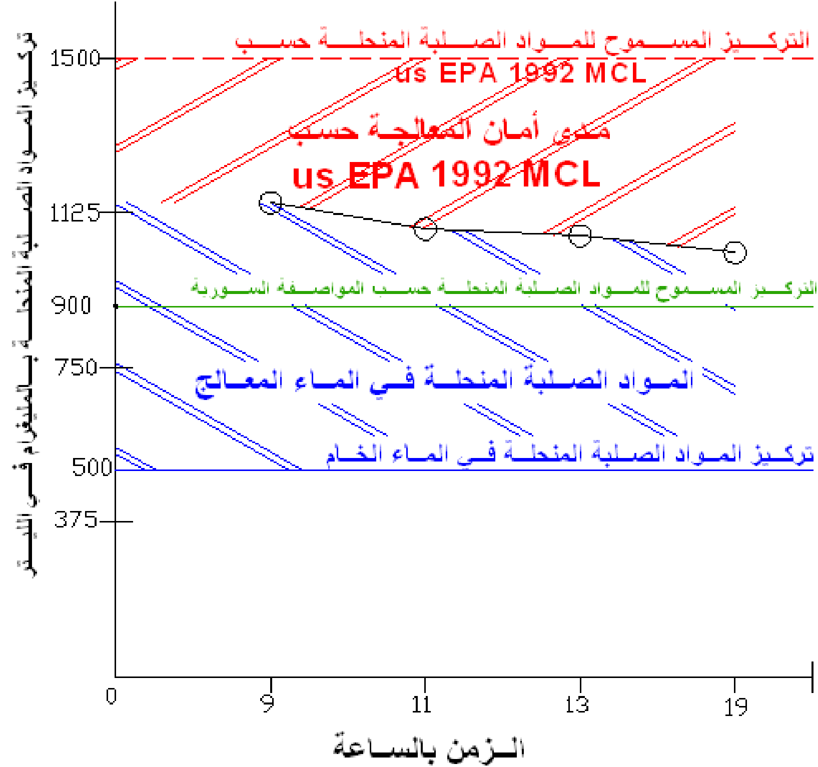
الشكل (٣-٢٣)

تغير قيمة النتريت مع الزمن أثناء عملية المعالجة بزمن مكوث ٩ ساعات



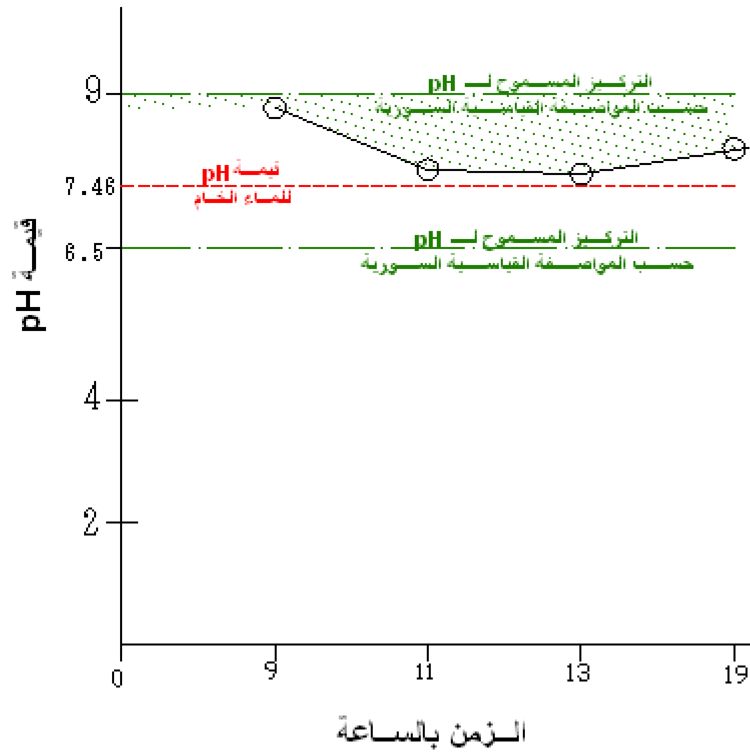
الشكل (٣-٢٤)

تغير قيمة الكبريتات مع الزمن أثناء عملية المعالجة بزمن مكوث ٩ ساعات



الشكل (٣-٢٥)

تغير قيمة TDS مع الزمن أثناء عملية المعالجة بزمن مكوث ٩ ساعات



الشكل (٣-٢٦)

تغير قيمة pH مع الزمن أثناء عملية المعالجة بزمن مكوث ٩ ساعات

نلاحظ من الجدول (٥) والمنحنيات (٣-٢١، ٣-٢٢، ٣-٢٣، ٣-٢٤، ٣-٢٥، ٣-٢٦) ما يلي:

١-القيمة الوسطية للنترات في المياه المعالجة بتركيز بدائي للنترات 200mg/L وزمن مكوث هيدروليكي قيمته ٩ ساعات تساوي 15.6mg/L وهي ضمن الحدود التي يسمح بها النظام السوري كما أن القيمة الوسطية لنسبة الإزالة 92.2%.

٢-قيمة الكبريتات في سلسلة التجارب السابقة كانت تتراوح بين 102.5mg/L وبين 211.5mg/L والقيمة الوسطية للكبريتات كانت 137.5mg/L وهي ضمن الحدود المسموحة حسب المواصفة السورية حيث أن قيمة الكبريتات حسب المواصفة السورية هي 250mg/L وكذلك ضمن الحدود المسموحة للكبريتات تبعًا لـــ US EPA 1992 MCL والتي هي 400mg/L والتي يقترح أن تُزاد إلى 500mg/L كما ذكر سابقاً.

٣-نلاحظ أن مناقشة المواصفات الأخرى للمياه من ناحية النتريت وpH والناقلية وTDS للمياه المعالجة من أجل زمن المكوث الهيدروليكي ٩ ساعات هي مشابهة لمناقشة مواصفات المياه المعالجة من أجل زمن المكوث الهيدروليكي ٦ ساعات السابقة الذكر.

٣-٢-٢-١-٣-كفاءة المعالجة من أجل زمن مكوث في المفاعل مقداره 12ساعات وتركيز بدائي للنترات في الماء الخام مقداره 200mg/l:

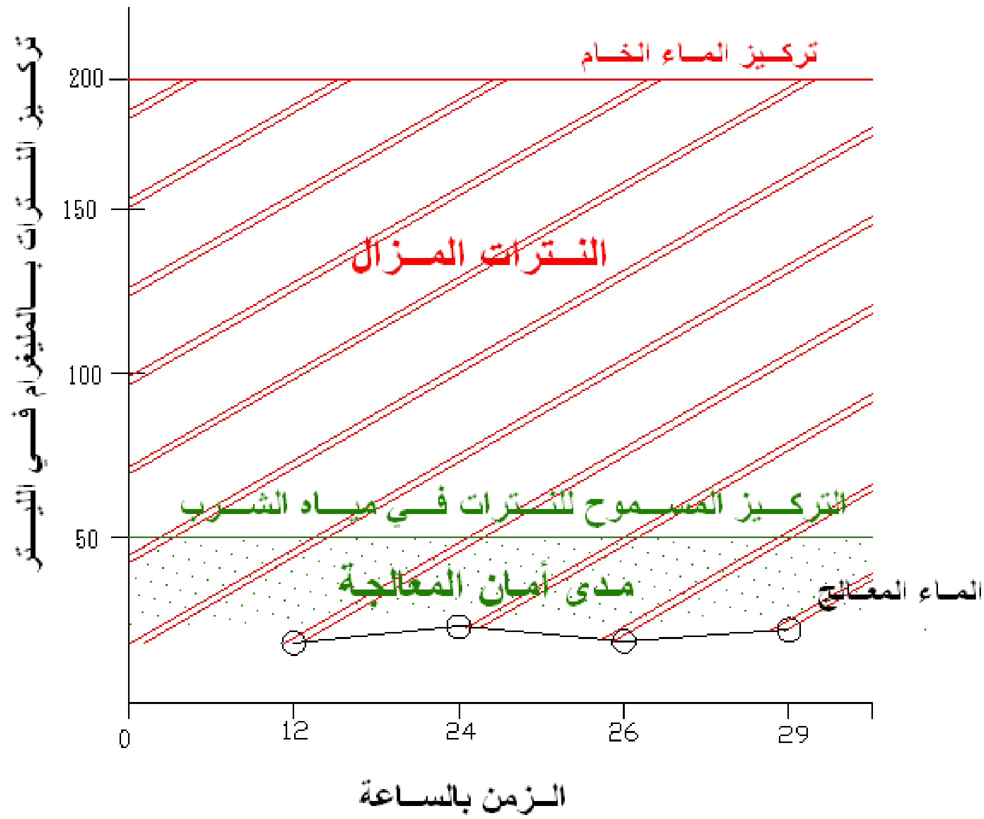
إن مواصفات الماء الخام المستخدم للمعالجة بزمن مكوث 12 ساعات موضحة بالجدول (٣)

أما نتائج المعالجة فهي مبينة في الجدول(٦):

الجدول(٦)

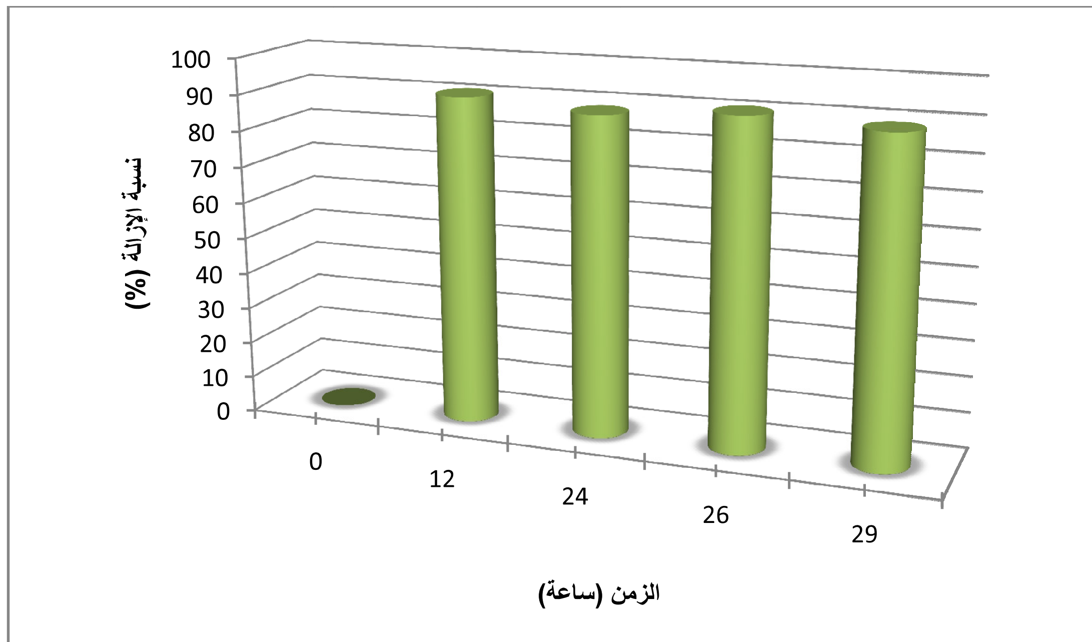
	قيم المؤشرات البدائية للماء الخام	قيم المؤشرات بعد١٢ ساعة من بدء عمل المفاعل	قيم المؤشرات بعد٢٤ ساعة من بدء عمل المفاعل	قيم المؤشرات بعد٢٦ ساعة من بدء عمل المفاعل	قيم المؤشرات بعد٢٩ ساعة من بدء عمل المفاعل	الحدود المسموحة تبعًا للمواصفات السورية ٢٠٠٧	الحدود المسموحة تبعًا لـ US EPA 1992 MCL
تركيز النترات (mg/L)	200	18	23	18.5	22	٥٠	10N=44.3
نسبة الإزالة (%)	0	91	88.5	90.75	89	ـــــ	ـــــ
تركيز النتريت (mg/L)	0	0.06	0.03	0.05	0.02	0.2	1N=3.43
تركيز الكبريتات (mg/L)	59.3	277	253	287	235	250	400/500P
pH	7.46	7.8	7.4	7.39	8	6.5-9	6.5-8.5
الناقلية (µs/cm)	٦٩٦	1650	1571	1660	1543	ـــــ	ـــــ
TDS (mg/L)	٥٠٠	1150	1102	1160	1080	٩٠٠	1500

وتعبر المنحنيات الآتية عن النتائج السابقة:



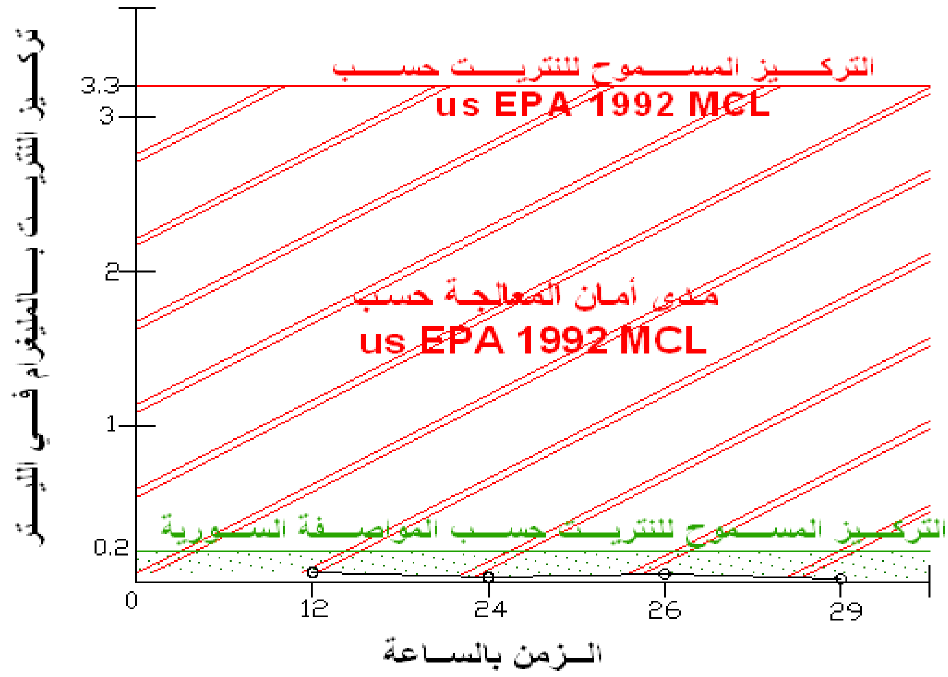
الشكل (٣-٢٧)

تغير قيمة النترات مع الزمن أثناء عملية المعالجة بزمن مكوث ١٢ ساعة



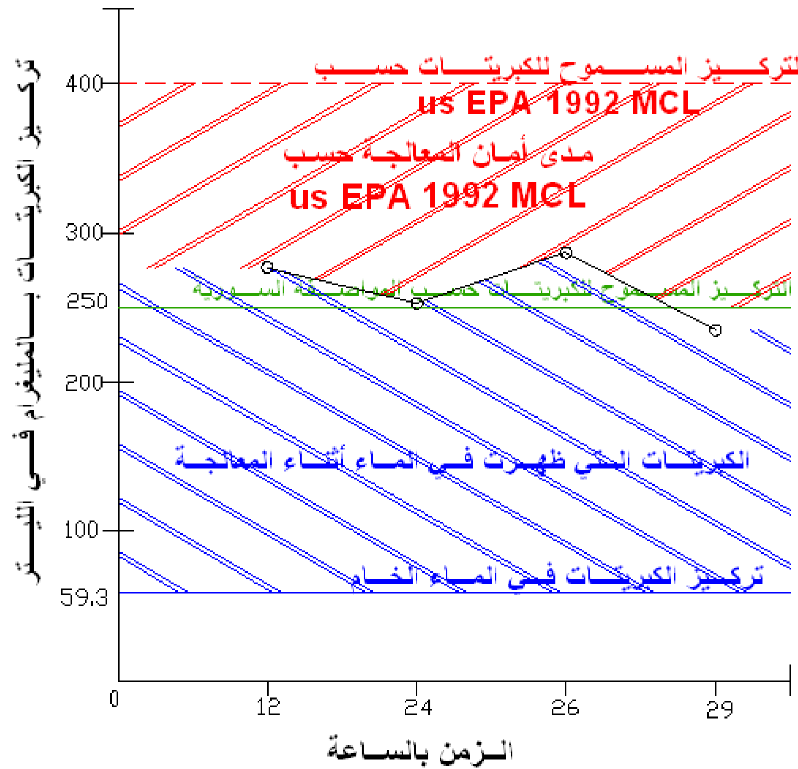
الشكل (٣-٢٨)

تغير النسبة المئوية لإزالة النترات مع الزمن أثناء عملية المعالجة بزمن مكوث ١٢ ساعة



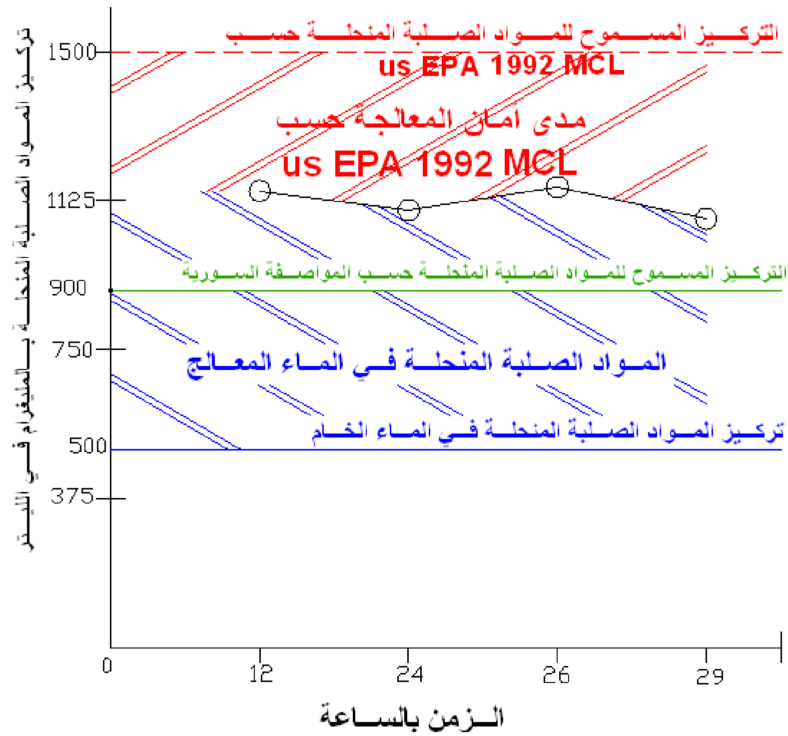
الشكل (٣-٢٩)

تغير قيمة النتريت مع الزمن أثناء عملية المعالجة بزمن مكوث ١٢ ساعة



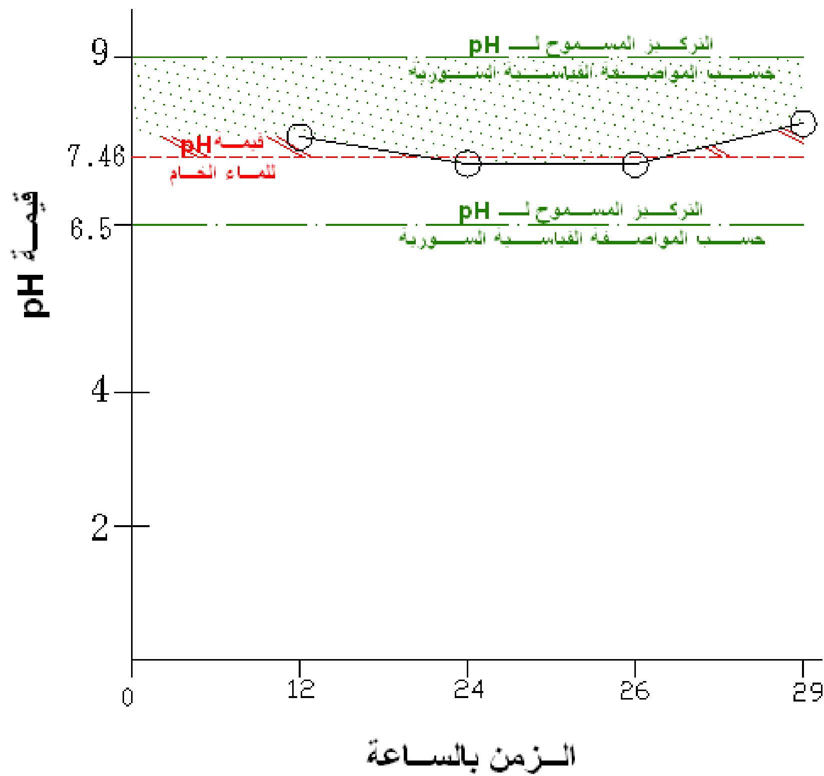
الشكل (٣-٣٠)

تغير قيمة الكبريتات مع الزمن أثناء عملية المعالجة بزمن مكوث ١٢ ساعة



الشكل (٣-٣١)

تغير قيمة TDS مع الزمن أثناء عملية المعالجة بزمن مكوث ١٢ ساعة



الشكل (٣-٣٢)

تغير قيمة pH مع الزمن أثناء عملية المعالجة بزمن مكوث ١٢ ساعة

نلاحظ من الجدول (٦) والمنحنيات (٣-٢٧، ٣-٢٨، ٣-٢٩، ٣-٣٠، ٣-٣١، ٣-٣٢) ما يلي:

١-القيمة الوسطية للنترات في المياه المعالجة بتركيز بدائي للنترات 200mg/L وزمن مكوث هيدروليكي قيمته ١٢ ساعة تساوي 20.4mg/L وهي ضمن الحدود التي يسمح بها النظام السوري كما أن القيمة الوسطية لنسبة الإزالة 89.8%.

٢-قيمة الكبريتات في سلسلة التجارب السابقة كانت تتراوح بين 235mg/L وبين 287mg/L والقيمة الوسطية للكبريتات كانت 263mg/L وهي تتجاوز الحدود المسموحة حسب المواصفة السورية بقليل حيث أن قيمة الكبريتات حسب المواصفة السورية هي 250mg/L ولكنها ضمن الحدود المسموحة للكبريتات تبعًا لـ US EPA 1992 MCL والتي هي 400mg/L والتي يقترح أن تُزاد إلى 500mg/L [7,34].

٣-نلاحظ أن مناقشة المواصفات الأخرى للمياه من ناحية النتريت وpH والناقلية وTDS للمياه المعالجة من أجل زمن المكوث الهيدروليكي 12 ساعة هي مشابهة لمناقشة مواصفات المياه المعالجة من أجل زمن المكوث الهيدروليكي ٦ ساعات السابقة الذكر.

٣-٢-٢-١-٤-كفاءة المعالجة من أجل زمن مكوث في المفاعل مقداره ١٨ ساعة وتركيز بدائي للنترات في الماء الخام مقداره 200mg/l:

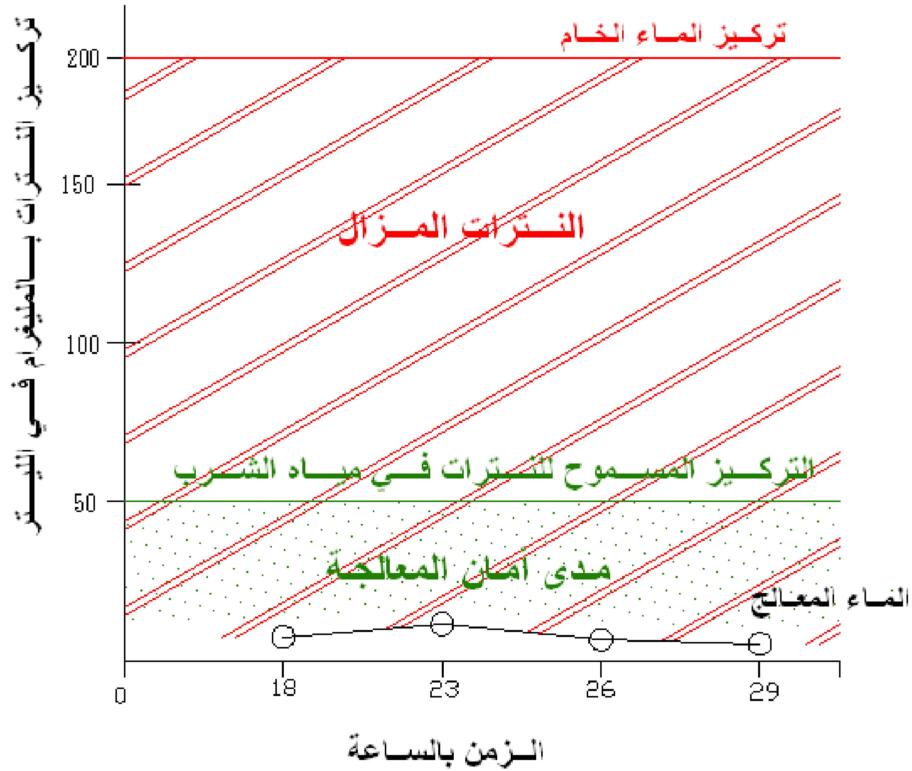
إن مواصفات الماء الخام المستخدم للمعالجة بزمن مكوث 18 ساعة موضحة بالجدول (٣).

أما نتائج المعالجة فهي مبينة في الجدول(7):

الجدول(7)

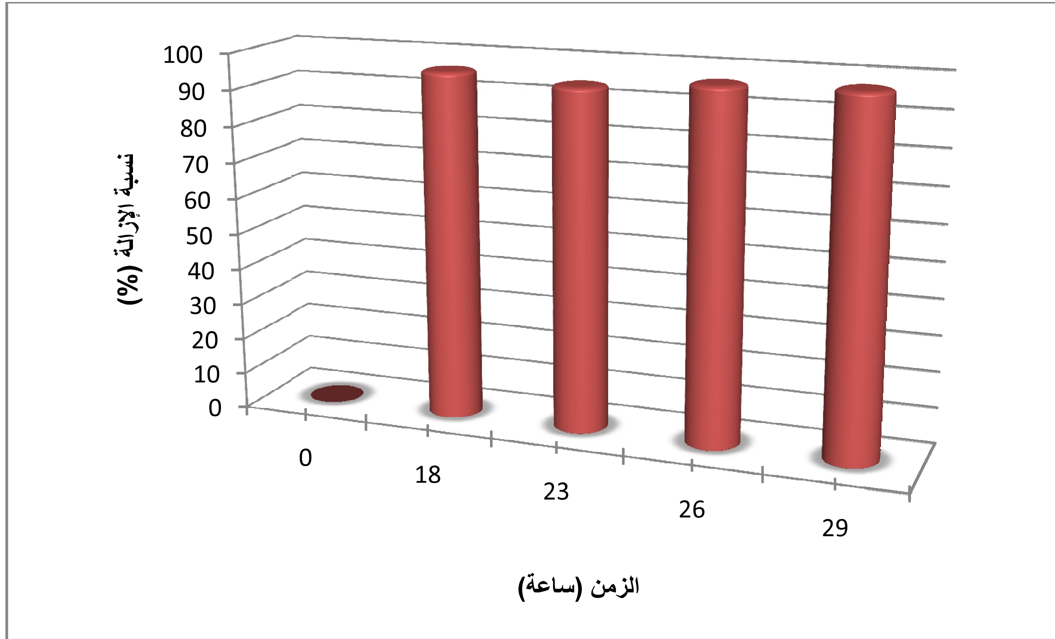
	قيم المؤشرات البدائية	قيم المؤشرات بعد 18 ساعة من بدء عمل المفاعل	قيم المؤشرات بعد 23 ساعة من بدء عمل المفاعل	قيم المؤشرات بعد 26 ساعة من بدء عمل المفاعل	قيم المؤشرات بعد ٢٩ ساعة من بدء عمل المفاعل	الحدود المسموحة تبعًا للمواصفات السورية ٢٠٠٧	الحدود المسموحة تبعًا لـ US EPA 1992 MCL
تركيز النترات (mg/L)	200	7.5	11.5	6.6	5.3	٥٠	10N=44.3
نسبة الإزالة (%)	0	96.25	94.25	96.7	97.35	ــــــ	ــــــ
تركيز النتريت (mg/L)	0	0.04	0.05	0.04	0.03	0.2	1N=3.43
تركيز الكبريتات (mg/L)	59.3	113	138	163	120	250	400/500P
pH	7.46	8.5	8.01	7.92	8.2	6.5-9	6.5-8.5
الناقلية (µs/cm)	٦٩٦	1650	1552	1620	1680	ــــــ	ــــــ
TDS (mg/L)	٥٠٠	1155	1086	1140	1176	٩٠٠	1500

وتعبر المنحنيات الآتية عن النتائج السابقة:



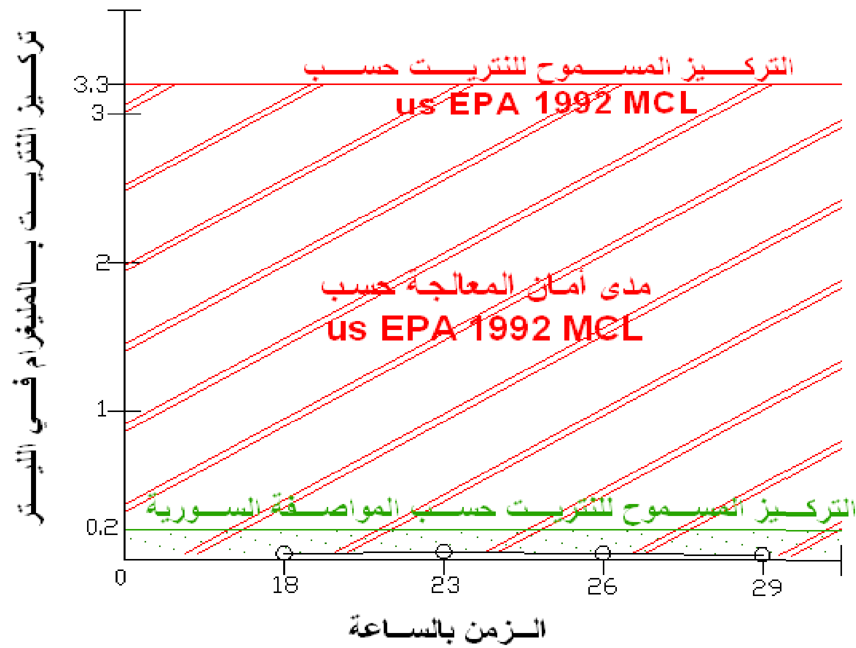
الشكل (٣-٣٣)

تغير قيمة النترات مع الزمن أثناء عملية المعالجة بزمن مكوث ١٨ ساعة



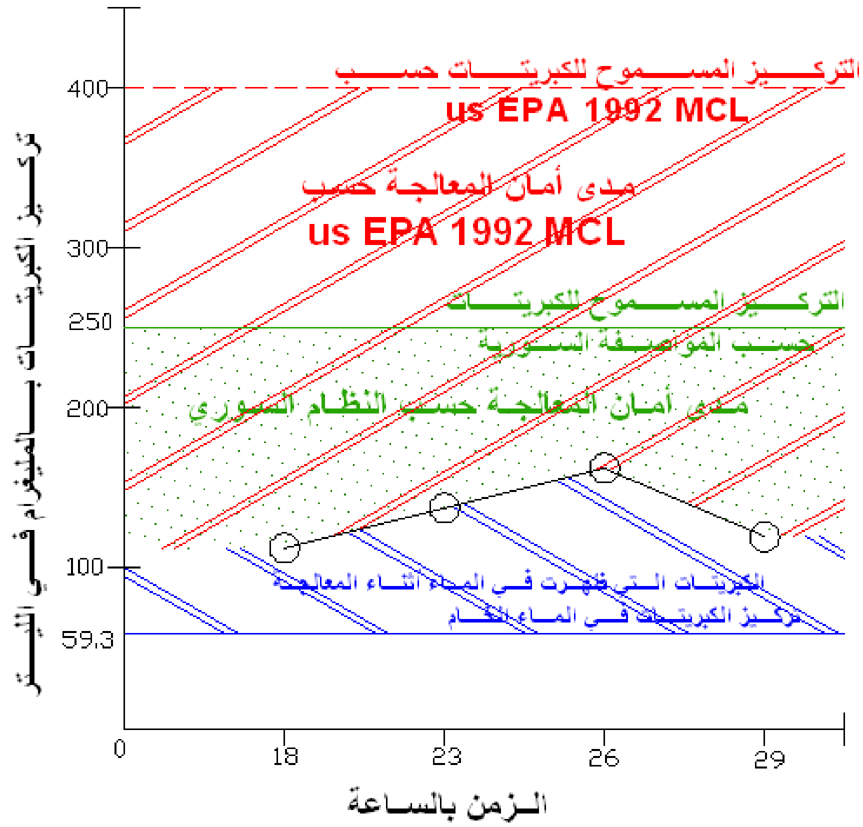
الشكل (٣-٣٤)

تغير النسبة المئوية لإزالة النترات مع الزمن أثناء عملية المعالجة بزمن مكوث ١٨ ساعة



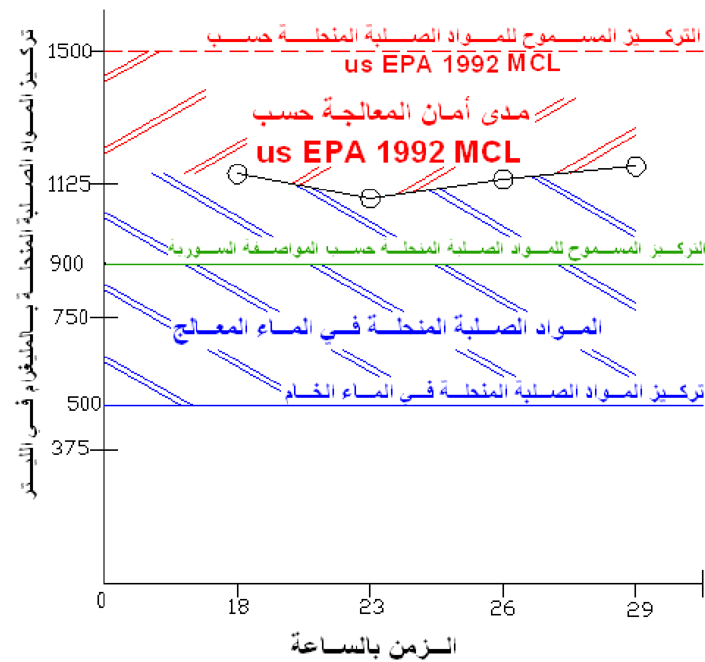
الشكل (٣-٣٥)

تغير قيمة النتريت مع الزمن أثناء عملية المعالجة بزمن مكوث ١٨ ساعة



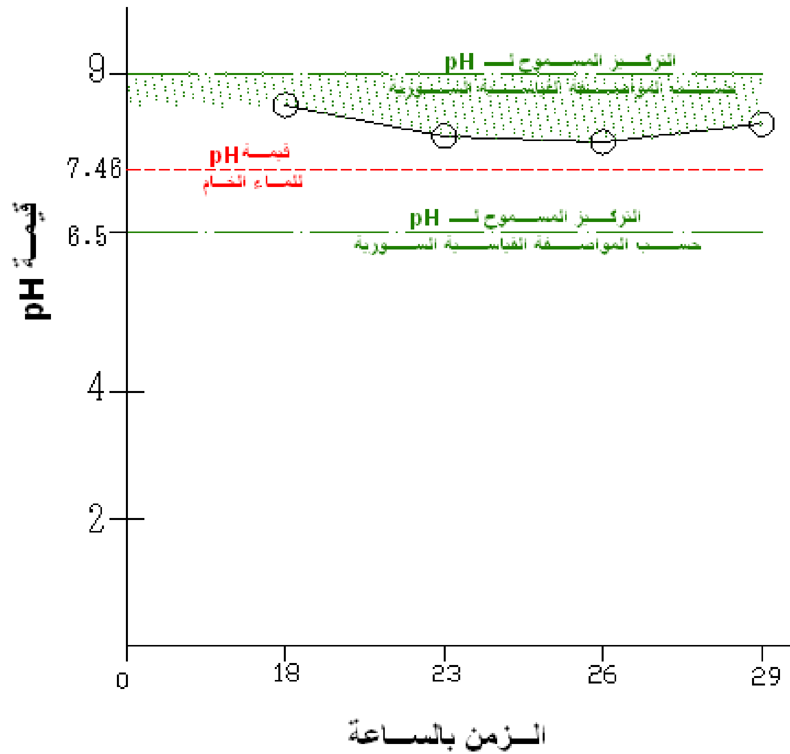
الشكل (٣-٣٦)

تغير قيمة الكبريتات مع الزمن أثناء عملية المعالجة بزمن مكوث ١٨ ساعة



الشكل (٣-٣٧)

تغير قيمة TDS مع الزمن أثناء عملية المعالجة بزمن مكوث ١٨ ساعة



الشكل (٣-٣٨)

تغير قيمة pH مع الزمن أثناء عملية المعالجة بزمن مكوث ١٨ ساعة

نلاحظ من الجدول (٧) والمنحنيات (٣-٣٣، ٣-٣٤، ٣-٣٥، ٣-٣٦، ٣-٣٧، ٣-٣٨) ما يلي:

١-القيمة الوسطية للنترات في المياه المعالجة بتركيز بدائي للنترات 200mg/L وزمن مكوث هيدروليكي قيمته ١٨ ساعة تساوي 7.73mg/L وهي ضمن الحدود التي يسمح بها النظام السوري كما أن القيمة الوسطية لنسبة الإزالة 96.2%.

٢-قيمة الكبريتات في سلسلة التجارب السابقة كانت تتراوح بين 113mg/L وبين 163mg/L والقيمة الوسطية للكبريتات كانت 133.5mg/L وهي ضمن الحدود المسموحة حسب المواصفة القياسية السورية حيث أن قيمة الكبريتات حسب المواصفة السورية هي 250mg/L وكذلك ضمن الحدود المسموحة للكبريتات تبعًا لـ US EPA 1992 MCL والتي هي 400mg/L والتي يقترح أن تُزاد إلى 500mg/L كما ذكر سابقاً.

٣-نلاحظ أن مناقشة المواصفات الأخرى للمياه مـــن ناحيـــة النتريـــت وpH والناقلية وTDS للمياه المعالجة من أجل زمن المكـــوث الهيـــدروليكي 18 ساعة هي مشابهة لمناقشة مواصفات المياه المعالجة من أجل زمن المكوث الهيدروليكي ٦ ساعات السابقة الذكر.

٣-٢-٢-١-٥-كفاءة المعالجة من أجل زمن مكوث في المفاعل مقداره ٢٤ ساعة وتركيز بدائي للنترات في الماء الخام مقداره 200mg/l:

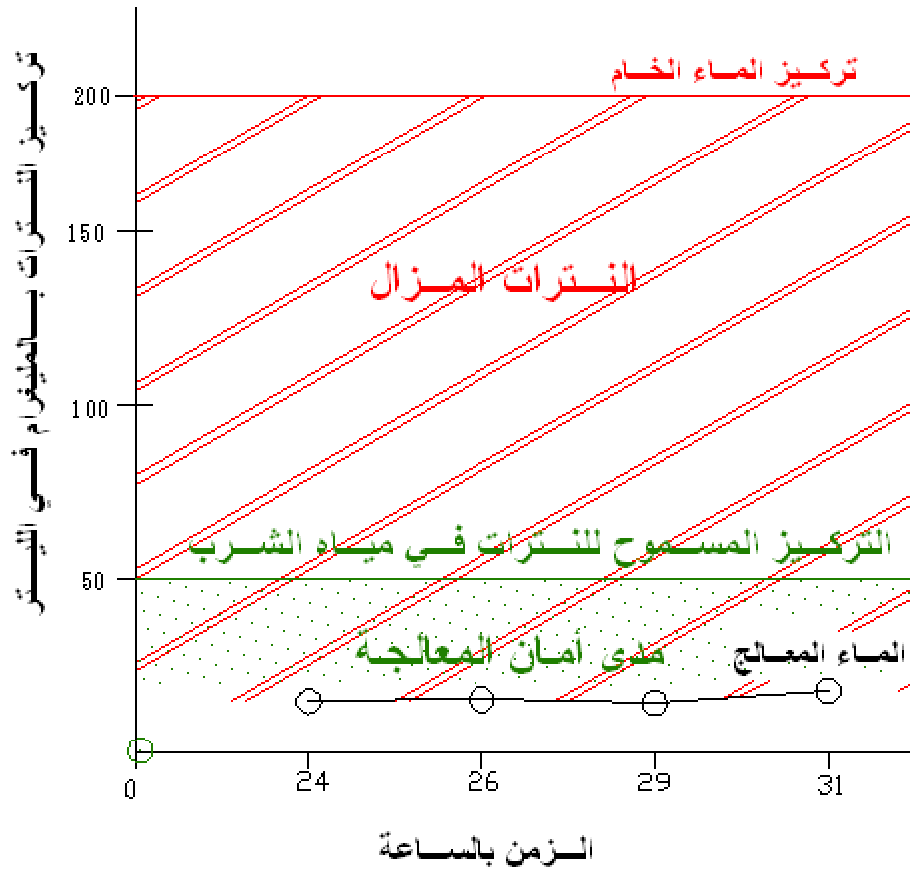
إن مواصفات الماء الخام المستخدم للمعالجة بزمن مكوث ٢٤ ساعة موضحة بالجدول (٣)

أما نتائج المعالجة فهي مبينة في الجدول(٨):

الجدول(٨)

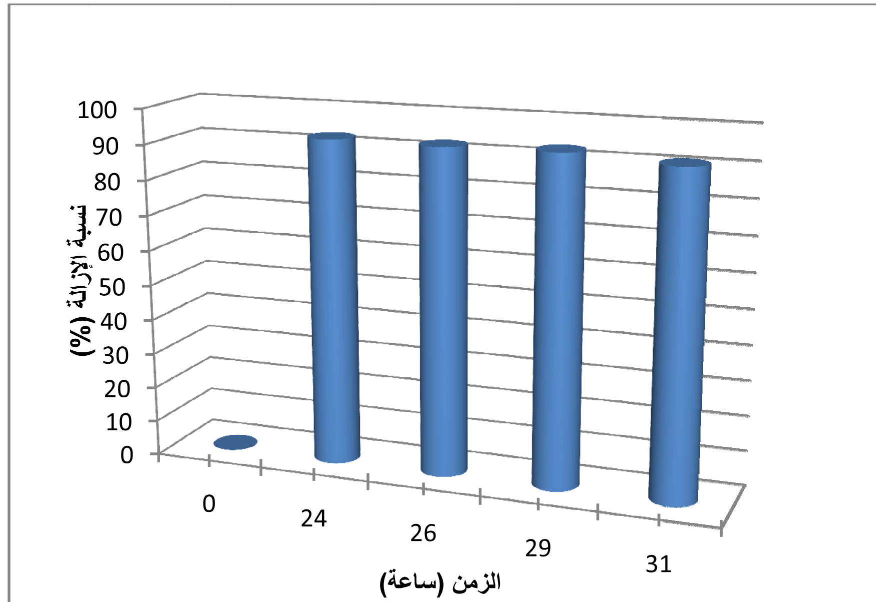
	قيم المؤشرات البدائية للمياه الخام	**قيم المؤشرات بعد ٢٤ ساعة من بدء عمل المفاعل**	**قيم المؤشرات بعد ٢٤ ساعة من بدء عمل المفاعل**	**قيم المؤشرات بعد ٢٩ ساعة من بدء عمل المفاعل**	**قيم المؤشرات بعد ٣١ ساعة من بدء عمل المفاعل**	**الحدود المسموحة تبعًا للمواصفات السورية ٢٠٠٧**	**الحدود المسموحة تبعًا لـ US EPA 1992 MCL**
تركيز النترات (mg/L)	200	14.5	15	14	17.6	٥٠	10N=44.3
نسبة الإزالة (%)	0	92.75	92.5	93	91.2	——	——
تركيز النتريت (mg/L)	0	0.03	0.04	0.03	0.05	0.2	1N=3.43
تركيز الكبريتات (mg/L)	59.3	255	280	248	270	250	400/500P
pH	7.46	8.3	8.27	8.5	8.4	6.5-9	6.5-8.5
الناقلية (µs/cm)	٦٩٦	1600	1550	1400	1650	——	——
TDS (mg/L)	٥٠٠	1120	992	970	1155	٩٠٠	1500

وتعبر المنحنيات الآتية عن النتائج السابقة:



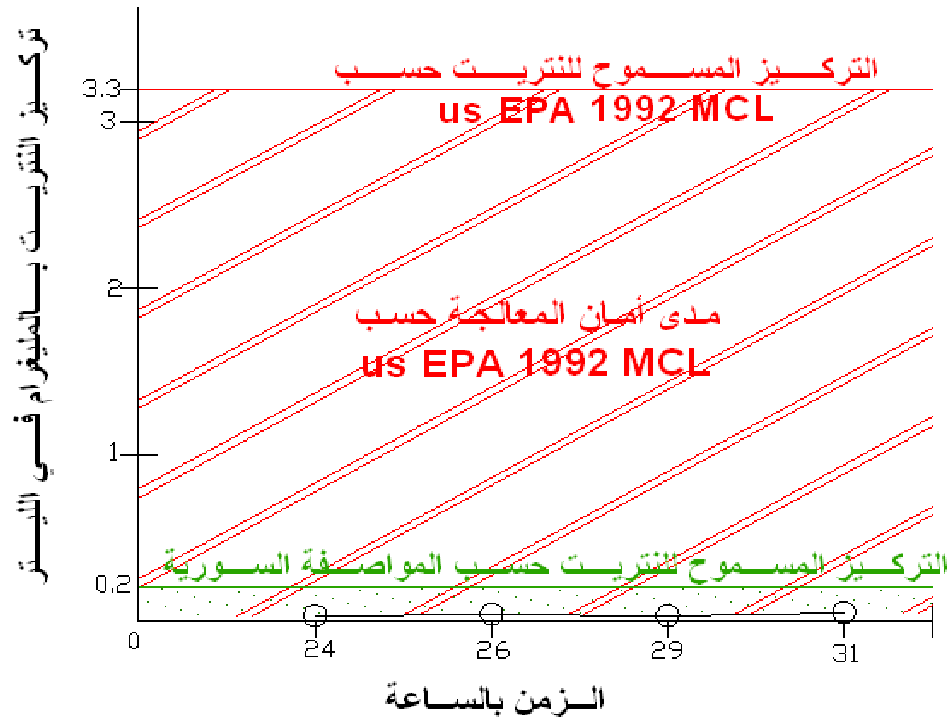
الشكل (٣-٣٩)

تغير قيمة النترات مع الزمن أثناء عملية المعالجة بزمن مكوث ٢٤ ساعة



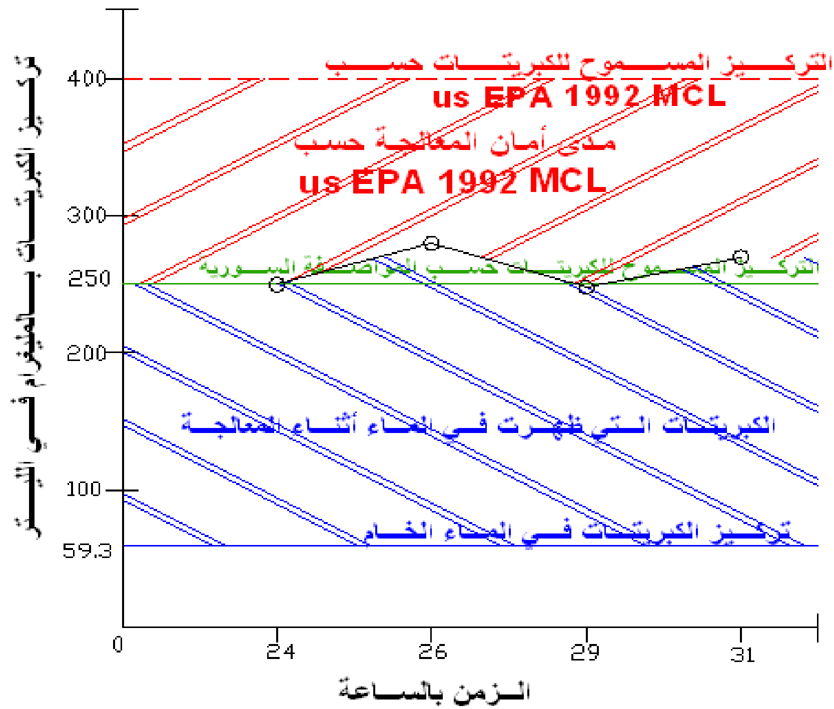
الشكل (٣-٤٠)

تغير النسبة المئوية لإزالة النترات مع الزمن أثناء عملية المعالجة بزمن مكوث ٢٤ ساعة



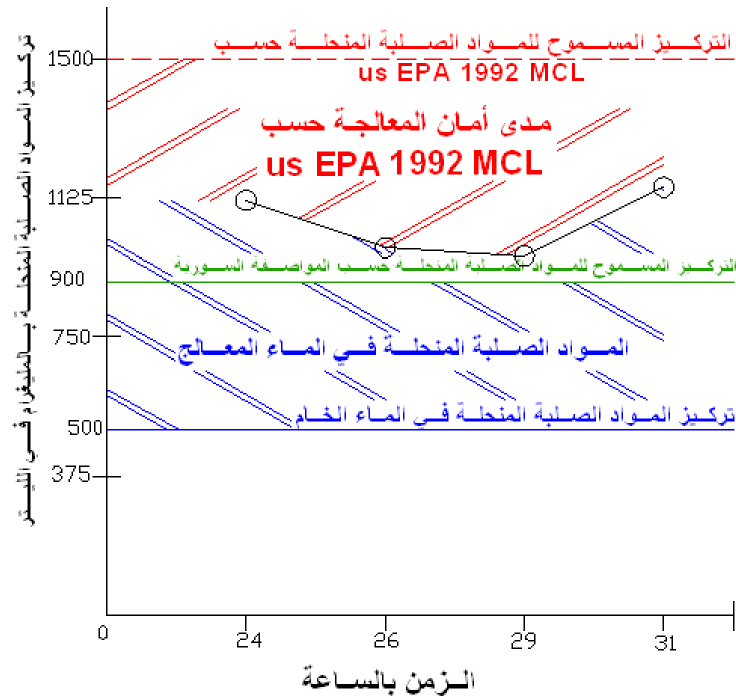
الشكل (٣-٤١)

تغير قيمة النتريت مع الزمن أثناء عملية المعالجة بزمن مكوث ٢٤ ساعة



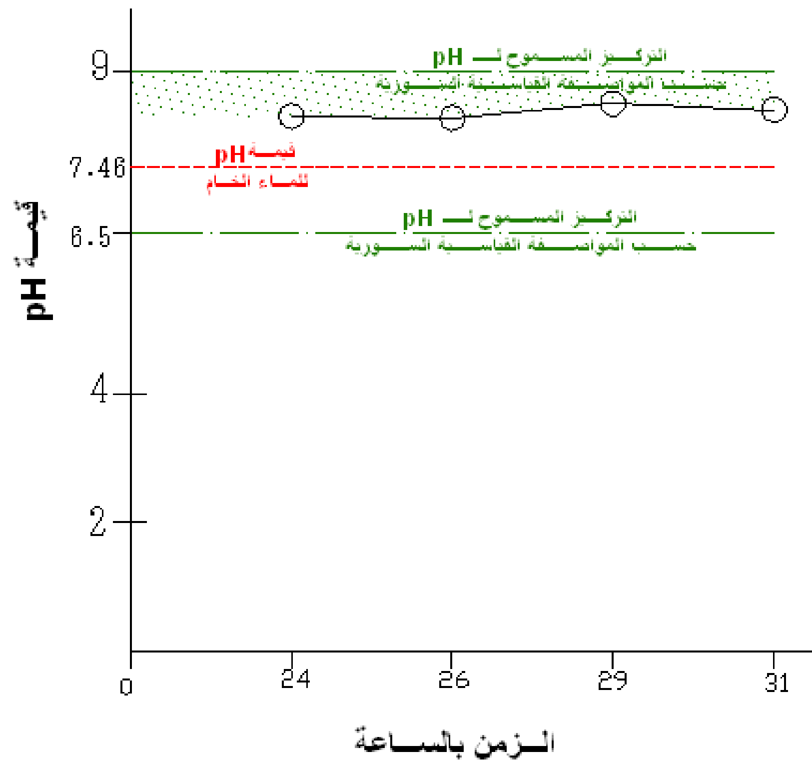
الشكل (٣-٤٢)

تغير قيمة الكبريتات مع الزمن أثناء عملية المعالجة بزمن مكوث ٢٤ ساعة



الشكل (٣-٤٣)

تغير قيمة TDS مع الزمن أثناء عملية المعالجة بزمن مكوث ٢٤ ساعة



الشكل (٣-٤٤)

تغير قيمة pH مع الزمن أثناء عملية المعالجة بزمن مكوث ٢٤ ساعة

نلاحظ من الجدول (٨) والمنحنيات (٣-٣٩، ٣-٤٠، ٣-٤١، ٣-٤٢، ٣-٤٣، ٣-٤٤) ما يلي:

١- القيمة الوسطية للنترات في المياه المعالجة بتركيز بدائي للنترات 200mg/L وزمن مكوث هيدروليكي قيمته ٢٤ ساعة تساوي 15.3mg/L وهي ضمن الحدود التي يسمح بها النظام السوري كما أن القيمة الوسطية لنسبة الإزالة 92.4%.

٢- قيمة الكبريتات في سلسلة التجارب السابقة كانت تتراوح بين 248mg/L وبين 280mg/L والقيمة الوسطية للكبريتات كانت 262mg/L وهي تتجاوز الحدود المسموحة حسب المواصفة السورية بقليل حيث أن قيمة الكبريتات حسب المواصفة السورية هي 250mg/L ولكنها ضمن الحدود المسموحة للكبريتات تبعًا لـ US EPA 1992 MCL والتي هي 400mg/L والتي يقترح أن تُزاد إلى 500mg/L [7,34].

٣- نلاحظ أن مناقشة المواصفات الأخرى للمياه من ناحية النتريت وpH والناقلية وTDS للمياه المعالجة من أجل زمن المكوث الهيدروليكي 24 ساعة هي مشابهة لمناقشة مواصفات المياه المعالجة من أجل زمن المكوث الهيدروليكي ٦ ساعات السابقة الذكر.

نلخص النتائج السابقة في الجدول (9) الذي يظهر القيم الوسطية لكل من النترات والنتريت والكبريتات وPH والناقلية وTDS التي حصلنا عليها عند المعالجة في أزمنة مكوث مختلفة وذلك لمقارنتها فيما بينها واختيار زمن المكوث الهيدروليكي الأمثل الذي أعطى الكفاءة الأكبر لاعتماده في دراسة تأثير التركيز البدائي للنترات في الماء الخام على كفاءة المعالجة في مفاعل الحجر الكلسي والكبريتي.

الجدول (9)

	التركيز الابتدائي	t=6h	t=9h	t=12h	t=18h	t=24h	الحدود المسموحة تبعًا للمواصفات السورية ٢٠٠٧	الحدود المسموحة تبعًا لــ US EPA 1992 MCL
وسطي قيم النترات(mg/L)	200	25	15.6	20.4	7.6	15.3	٥٠	10N=44.3
نسبة الإزالة(%)	0	87.5	92.2	89.8	96.2	92.4	——	——
وسطي قيم النتريت(mg/L)	0	0.04	0.03	0.04	0.04	0.03	0.2	1N=3. 3
وسطي قيم الكبريتات(mg/L)	59.3	289	137.5	263	133.5	262	250	400/500P
PH	7.46	7.4-8.5	7.7-8.78	7.39-8	7.92-8.5	8.27-8.4	6.5-9	6.5-8.5
وسطي قيم الناقلية(µs/cm)	696	1524.3	1539	1587	1625.5	1550	——	——
وسطي قيم TDS(mg/L)	500	1089	1084	1128	1139.3	1059.3	٩٠٠	1500

نلاحظ من الجدول (٩) ما يلي:

١- إن أزمنة المكوث الهيدروليكي الخمسة (6, 9, 12, 18, 24)h أعطت مياهًا صالحة للشرب من ناحية التلوث بالنترات حيث أن المياه المعالجة لم تتجاوز قيمة النترات فيها الحدود المسموحة حسب المواصفة السورية وتبعاً لكثير من الأنظمة الدولية.

٢- إن أزمنة المكوث الهيدروليكي الخمسة (6, 9, 12, 18, 24)h أعطت مياهاً صالحة للشرب من ناحية قيم النتريت في المياه المعالجة تبعًا للنظام السوري ولكثير من الأنظمة الدولية.

٣- تأرجح تركيز الكبريتات الوسطي في المياه المعالجة في أزمنة المكوث الهيدروليكي الخمسة بين 133.5mg/L وبين 289mg/L أي كان لدينا في بعض التجارب تجاوز للقيمة المسموحة حسب النظام السوري (250mg/L) ولكن هذا التجاوز لا يعتبر كبيرًا وخاصة وأنه ضمن القيم المسموحة في نظام US EPA 1992 MCL (400mg/L) والتي يُقترح أن تزاد إلى (500mg/L).

ونرى أن تأرجح قيمة الكبريتات في المياه المعالجة بين 133.5mg/L وبين 289mg/L يعود إلى مدى سحب البكتيريا للكبريتات من حبيبات الكبريت وجمعها في الغشاء البيولوجي على سطوح حبيبات الكبريت أو تركها منحلة في الماء الخارج من المفاعل.

٤- كانت جميع قيم pH في أزمنة المكوث الهيدروليكي الخمسة ضمن الحدود المسموحة في القطر العربي السوري ودوليًا.

٥- تراوحت قيم TDS للماء المعالج الوسطية لأزمنة المكوث الهيدروليكي الخمسة بين 1084mg/L وبين 1139.3mg/L أي كانت جميعها متجاوزة تجاوزًا طفيفًا للقيمة 900mg/L المسموحة حسب النظام السوري. وجميعها كانت ضمن الحدود التي يسمح بها US EPA 1992 MCL (1500m/L).

ونرى أن ظهور الكبريتات في الماء المعالج في بعض الأحيان بقيمة أكبر بقليل مما يسمح به النظام السوري مع بقائها ضمن الحدود التي تسمح بها الأنظمة الدولية وظهور TDS في الماء المعالج بقيمة أيضًا أكبر بقليل مما يسمح بها النظام السوري مع بقائها ضمن الحدود التي تسمح بها غيرها من الأنظمة الدولية لا يؤثر على تثمين طريقة معالجةٍ لملوث النترات أعطت كفاءة وصلت إلى 96.2% لإزالة النترات بشكل بسيط وبقليل من الاستيراد للمعدات والتجهيزات وبدون استيراد للرزينات والأغشية.

٦- نلاحظ أن زمن المكوث الهيدروليكي ١٨ ساعة أعطى الكفاءة الأكبر بالنسبة لإزالة النترات حيث أن نسبة الإزالة كانت 96.2% لذلك فقد تم اعتماد زمن المكوث الهيدروليكي ١٨ ساعة لدراسة تأثير التركيز البدائي لشاردة النترات على كفاءة المعالجة في المرحلة اللاحقة.

٣-٢- ٢- ٢- دراسة تأثير التركيز البدائي للنترات على كفاءة المعالجة عند زمن المكوث الهيدروليكي ١٨ ساعة:

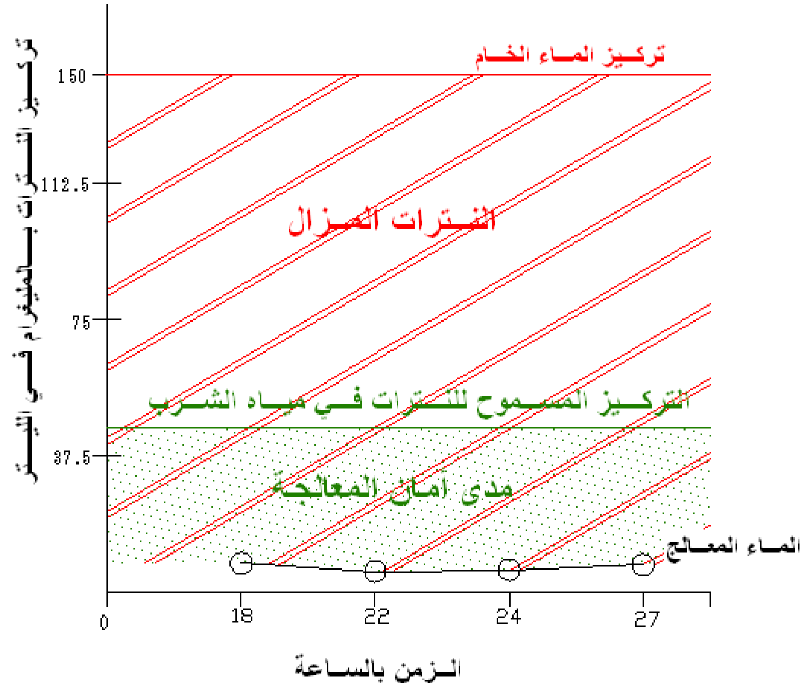
٣-٢- ٢- ٢-١- دراسة تأثير تركيز 150 mg/L للنترات على كفاءة المعالجة عند زمن المكوث الهيدروليكي ١٨ ساعة:

تم تركيب الماء الخام المستخدم للمعالجة مخبريًا بإضافة نتـــرات الصـــوديوم بتركيز بدائي لشاردة النترات 150mg/L حيث بدأ عمل المفاعل بتيـــار مســـتمر وبدون دورة مغلقة مع إضافة بيكربونات الصوديوم إلـــى المـــاء الخـــام بتركيـــز للكربون بحدود (84mg/L) كمغذي كربوني وإضافة فوسفات الصوديوم للحصول على المغذي الفوسفوري للبكتريا بتركيز للفوسفات يقارب (6.67mg/L) لكي تبقى كمية الفوسفور في الماء ضمن الحدود الآمنة لمياه الشرب والتي تعطيها تنظيمات UKلعام 1989 بقيمة أعظمية asP(2.2 mg/L) كما ذكر سابقاً.فكانت خصـــائص المياه الخام المدروسة ونتائج المعالجة موضحة في الجدول (١٠):

الجدول (١٠)

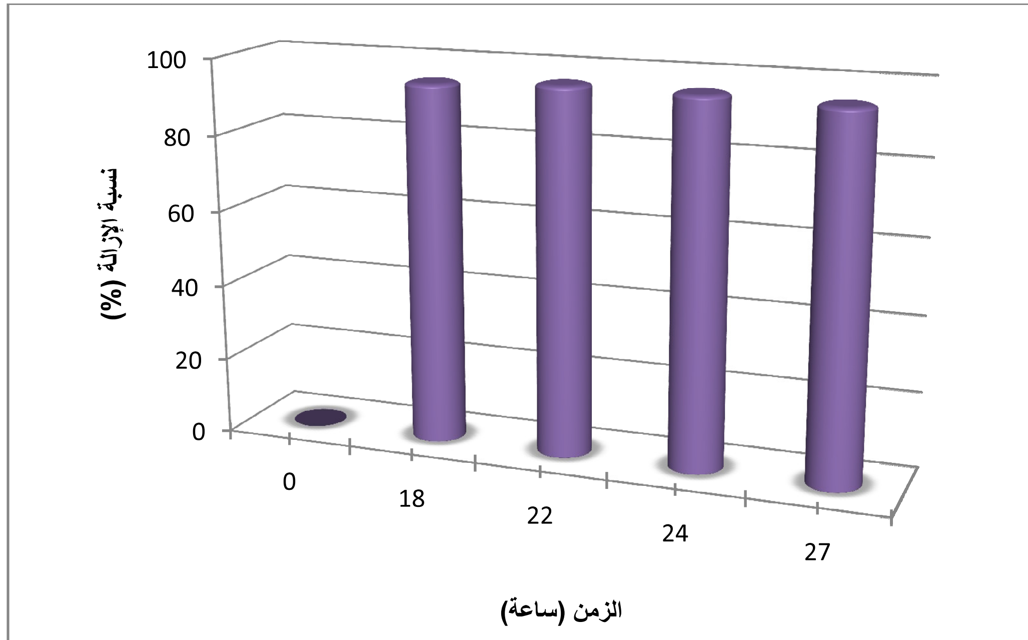
	قيم المؤشرات البدائية للمياه الخام	قيم المؤشرات بعد١٨ ساعة من بدء عمل المفاعل	قيم المؤشرات بعد٢٢ ساعة من بدء عمل المفاعل	قيم المؤشرات بعد٢٤ ساعة من بدء عمل المفاعل	قيم المؤشرات بعد٢٧ ساعة من بدء عمل المفاعل	الحدود المسموحة تبعًا للمواصفات السورية	الحدود المسموحة تبعًا لـ US EPA 1992 MCL
تركيز النترات (mg/L)	150	7.92	5.72	6.2	7.5	٥٠	10N=44.3
(%) نسبة الإزالة	0	94.72	96.19	95.87	95	–	–
تركيز النتريت (mg/L)	0	0.02	0.04	0.03	0.03	0.2	1N=3.43
تركيز الكبريتات (mg/L)	59.3	120	133	109	105	250	400/500P
pH	7.46	8.39	8.03	9.05	8.73	6.5-9	6.5-8.5
الناقلية (µs/cm)	600	1463	1600	1609	1593	–	–
TDS (mg/L)	450	1024	1130	1135	1120	٩٠٠	1500

وتعبر المنحنيات الآتية عن النتائج السابقة:



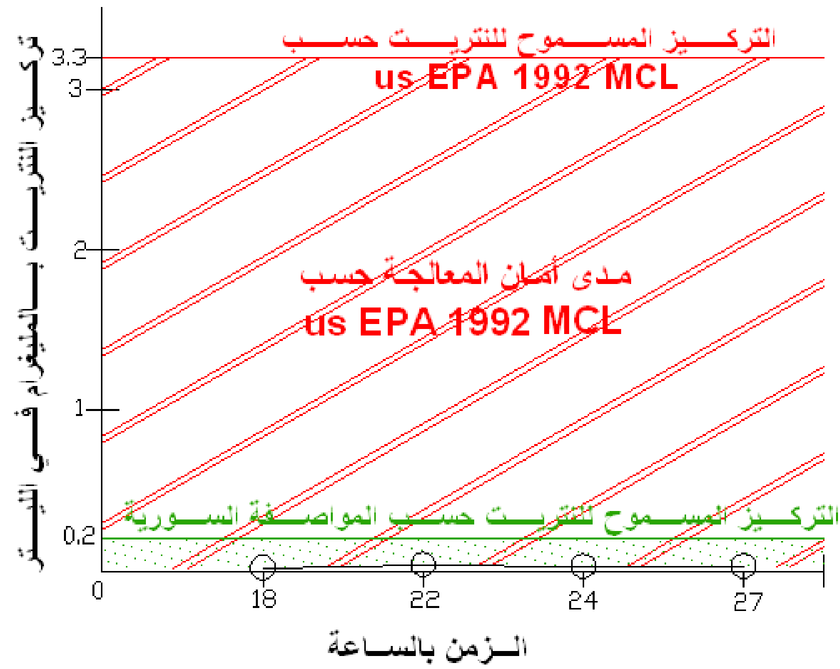
الشكل (٣-٤٥)

تغير قيمة النترات مع الزمن لتركيز بدائي 150mg/L أثناء عملية المعالجة بزمن مكوث ١٨ ساعة وبدرجة حرارة بحدود (22±2)°C



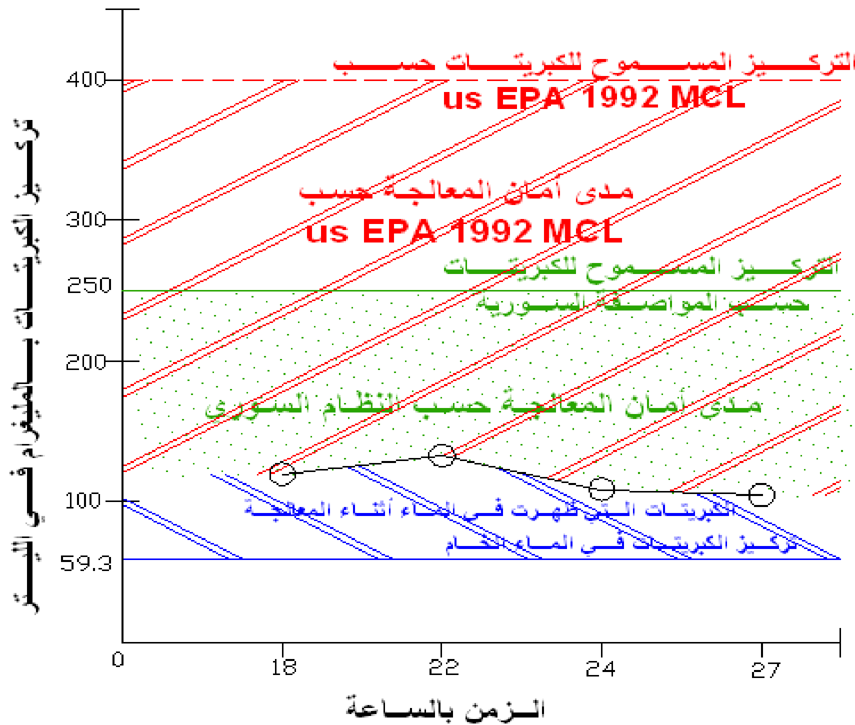
الشكل (٣-٤٦)

تغير النسبة المئوية لإزالة النترات مع الزمن لتركيز بدائي 150mg/L أثناء عملية المعالجة بزمن مكوث ١٨ ساعة وبدرجة حرارة بحدود (22±2)°C



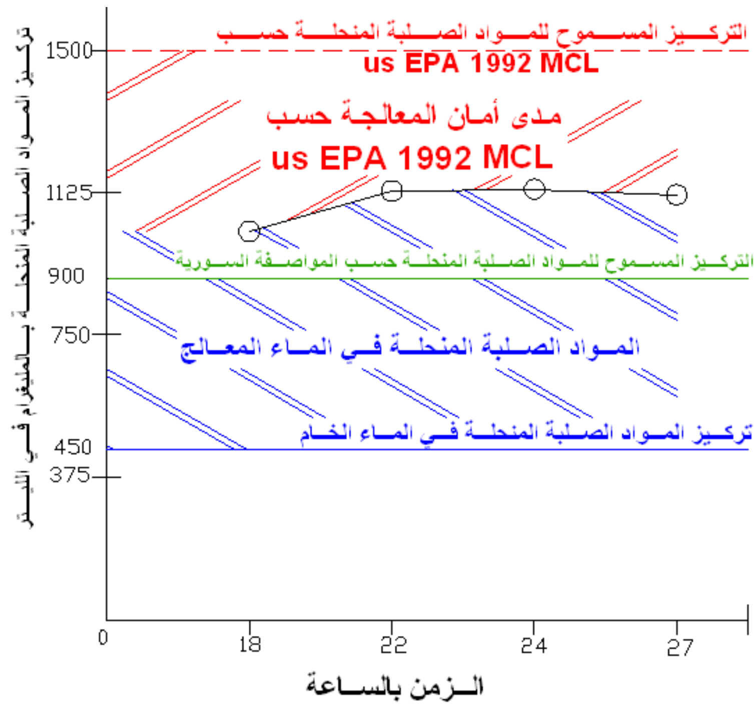
الشكل (٣-٤٧)

تغير قيمة النتريت مع الزمن لتركيز بدائي 150mg/L أثناء عملية المعالجة بزمن مكوث ١٨ ساعة وبدرجة حرارة بحدود (22±2)°C



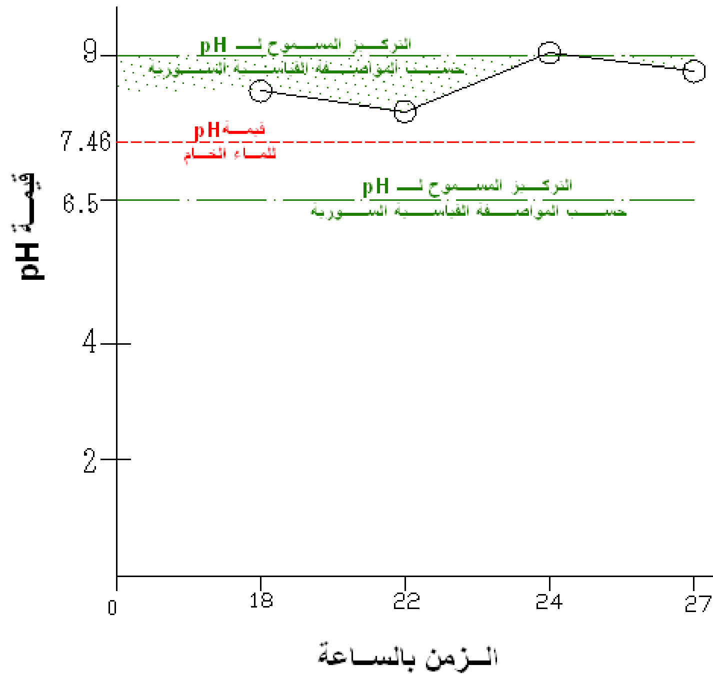
الشكل (٣-٤٨)

تغير قيمة الكبريتات مع الزمن لتركيز بدائي 150mg/L أثناء عملية المعالجة بزمن مكوث ١٨ ساعة وبدرجة حرارة بحدود (22±2)°C



الشكل (٣-٤٩)

تغير قيمة TDS مع الزمن لتركيز بدائي 150mg/L أثناء عملية المعالجة بزمن مكوث ١٨ ساعة وبدرجة حرارة بحدود (22±2)°C



الشكل (٣-٥٠)

تغير قيمة pH مع الزمن لتركيز بدائي 150mg/L أثناء عملية المعالجة بزمن مكوث ١٨ ساعة وبدرجة حرارة بحدود (22±2)°C

نلاحظ من الجدول (10) والمنحنيات (٣-٤٥، ٣-٤٦، ٣-٤٧، ٣-٤٨، ٣-٤٩، ٣-٥٠) ما يلي:

١-القيمة الوسطية للنترات في المياه المعالجة بتركيز بدائي للنترات 150mg/L وزمن مكوث هيدروليكي قيمته ١٨ ساعة تساوي 6.83mg/L وهي ضمن الحدود التي يسمح بها النظام السوري (50mg/L) حسب المواصفة القياسية السورية رقم /45/ الخاصة بمياه الشرب كما أن القيمة الوسطية لنسبة الإزالة 95.4%.
٢-قيمة الكبريتات في سلسلة التجارب السابقة كانت تتراوح بين 105mg/L وبين 133mg/L والقيمة الوسطية للكبريتات كانت 116.7mg/L وهي ضمن الحدود المسموحة حسب المواصفة السورية (250mg/L) وكذلك ضمن الحدود المسموحة للكبريتات تبعًا لـ US EPA 1992 MCL والتي هي 400mg/L.
٣-نلاحظ أن مناقشة المواصفات الأخرى للمياه من ناحية النتريت وpH والناقلية وTDS للمياه المعالجة من أجل التركيز البدائي لشاردة النترات 150mg/L وزمن المكوث الهيدروليكي 18 ساعة هي مشابهة لمناقشة مواصفات المياه المعالجة من أجل التركيز البدائي لشاردة النترات 200mg/L وزمن المكوث الهيدروليكي ٦ ساعات السابقة الذكر.

٣-٢-٢-٢-٢- دراسة تأثير تركيز 125 mg/L للنترات على كفاءة المعالجة عند زمن المكوث الهيدروليكي ١٨ ساعة:

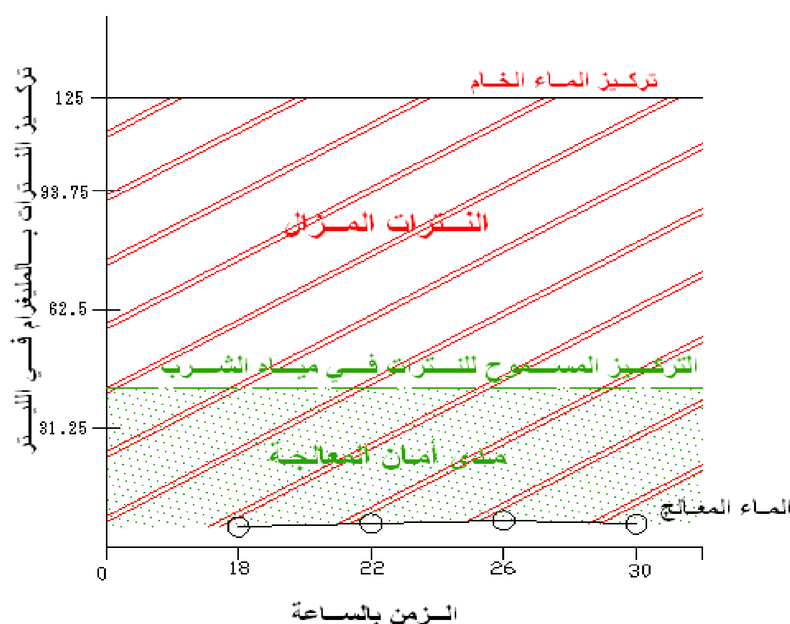
تم تركيب الماء الخام المستخدم للمعالجة مخبريًا بإضافة نترات الصوديوم بتركيز بدائي لشاردة النترات 125mg/L حيث بدأ عمل المفاعل بتيار مستمر وبدون دورة مغلقة مع إضافة بيكربونات الصوديوم إلى الماء الخام بتركيز للكربون بحدود (84mg/L) كمغذي كربوني وإضافة فوسفات الصوديوم للحصول على المغذي الفوسفوري للبكتريا بتركيز للفوسفات يقارب (6.67mg/L) لكي تبقى كمية الفوسفور في الماء ضمن الحدود الآمنة لمياه الشرب والتي تعطيها تنظيمات

UKللعام 1989 بقيمة أعظمية asP(2.2 mg/L) كما ذكر سابقاً.فكانت خصـــائص المياه الخام المدروسة ونتائج المعالجة موضحة في الجدول (١١):

الجدول (١١)

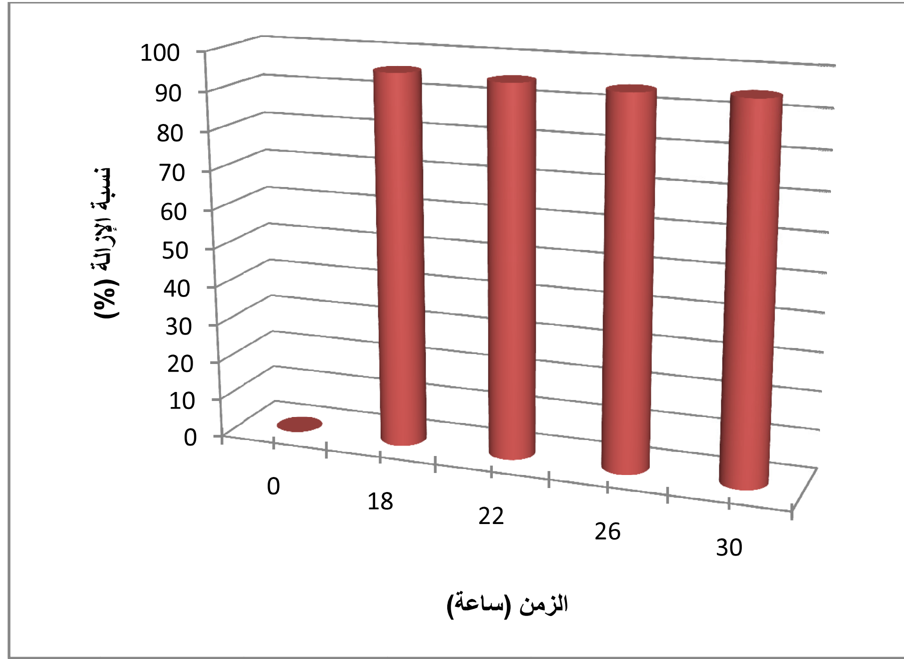
	قيم المؤشرات البدائية للمياه الخام	قيم المؤشرات بعد١٨ ساعة من بدء عمل المفاعل	قيم المؤشرات بعد٢٢ ساعة من بدء عمل المفاعل	قيم المؤشرات بعد26 ساعة من بدء عمل المفاعل	قيم المؤشرات بعد 30 ساعة من بدء عمل المفاعل	الحدود المسموحة تبعًا للمواصفات السورية ٢٠٠٧	الحدود المسموحة تبعًا لـ US EPA 1992 MCL
تركيز النترات (mg/L)	125	5.3	6.2	7	6	50	10N=44.3
نسبة الإزالة (%)	0	95.76	95.04	94.4	94.72	—	—
تركيز النتريت (mg/L)	0	0.03	0.04	0.05	0.04	0.2	1N=3.43
تركيز الكبريتات (mg/L)	59.3	98	110	100	96	250	400/500P
pH	7.46	8.3	7.75	9.11	7.96	6.5-9	6.5-8.5
الناقلية (µs/cm)	567	1374	1598	1582	1593	—	—
TDS (mg/L)	425	962	1117	1107	1130	900	1500

وتعبر المنحنيات الآتية عن النتائج السابقة:



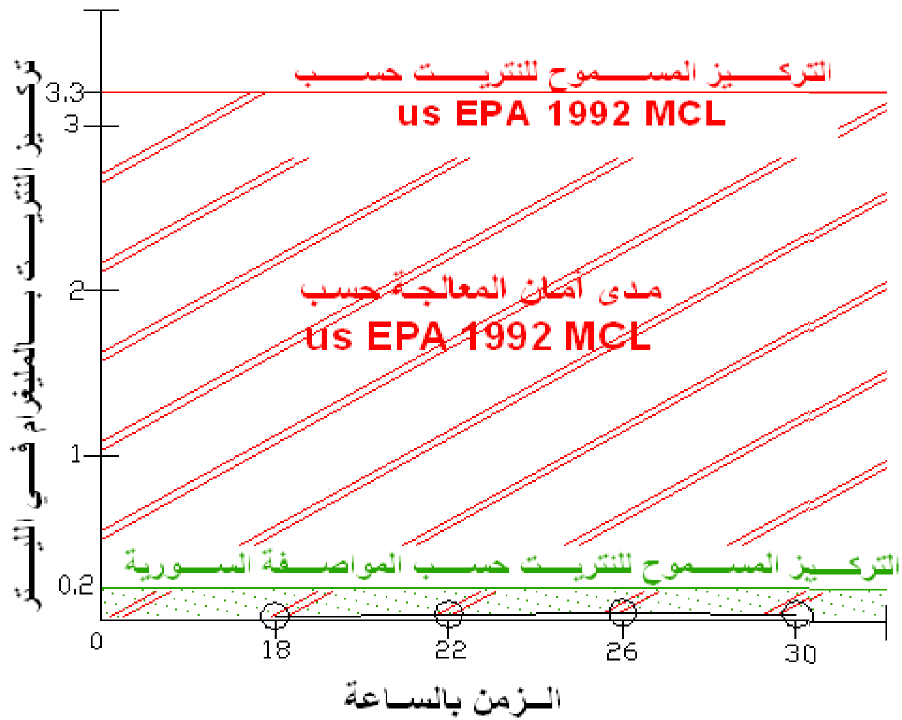
الشكل (٣-٥١)

تغير قيمة النترات مع الزمن لتركيز بدائي 125mg/L أثناء عملية المعالجة بزمن مكوث ١٨ ساعة وبدرجة حرارة بحدود (22±2)°C



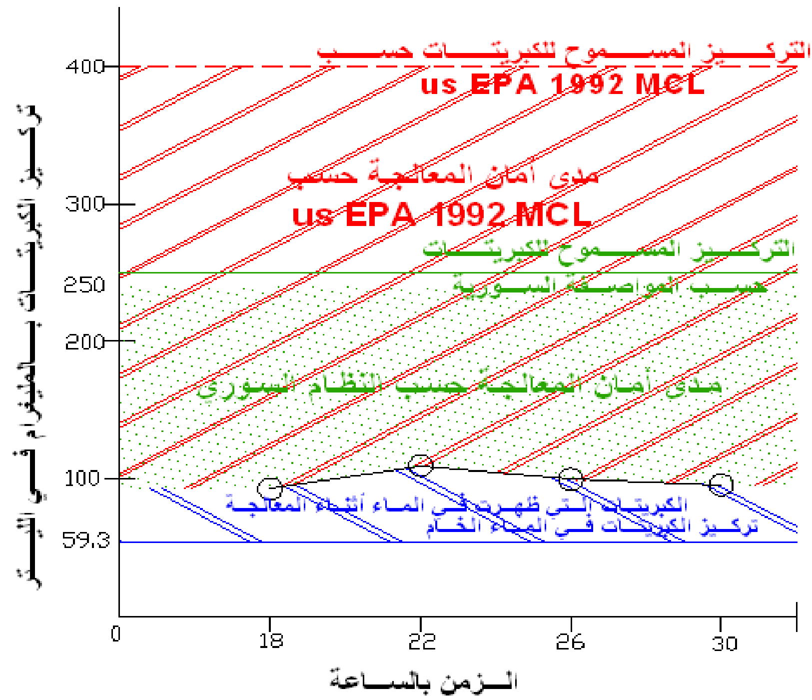
الشكل (٣-٥٢)

تغير النسبة المئوية لإزالة النترات مع الزمن لتركيز بدائي 125mg/L أثناء عملية المعالجة بزمن مكوث ١٨ ساعة وبدرجة حرارة بحدود (22±2)°C



الشكل (٣-٥٣)

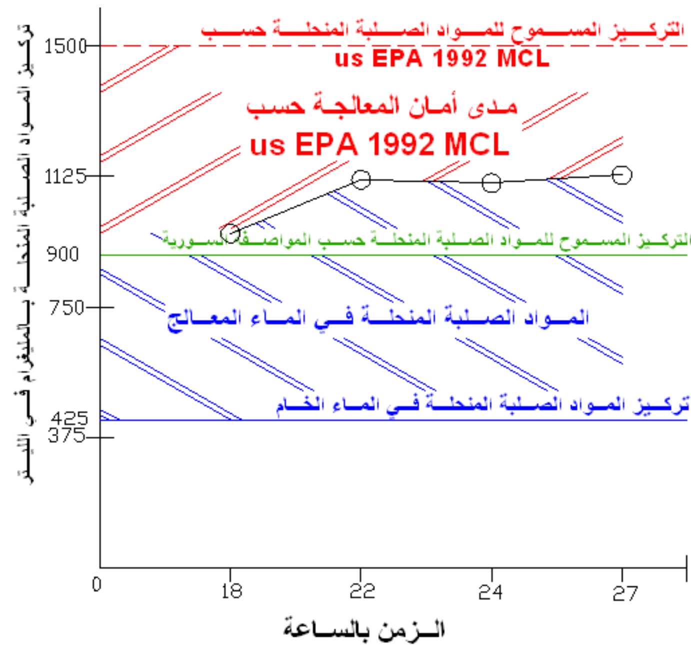
تغير قيمة النتريت مع الزمن لتركيز بدائي 125mg/L أثناء عملية المعالجة بزمن مكوث ١٨ ساعة وبدرجة حرارة بحدود (22±2)°C



الشكل (٣-٥٤)

تغير قيمة الكبريتات مع الزمن لتركيز بدائي 125mg/L أثناء عملية المعالجة

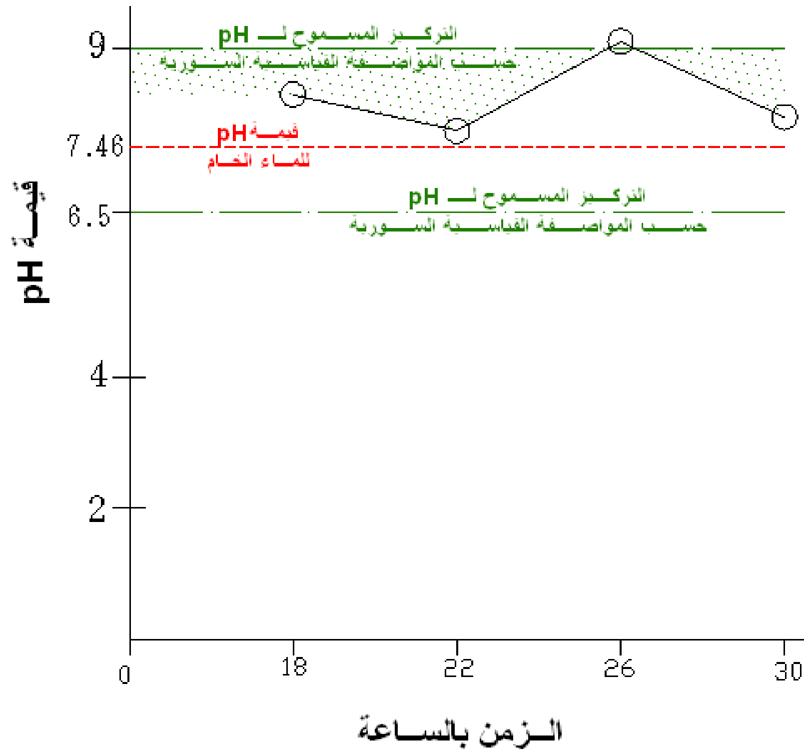
بزمن مكوث ١٨ ساعة وبدرجة حرارة بحدود (22±2)°C



الشكل (٣-٥٥)

تغير قيمة TDS مع الزمن لتركيز بدائي 125mg/L أثناء عملية المعالجة

بزمن مكوث ١٨ ساعة وبدرجة حرارة بحدود (22±2)°C



الشكل (٣-٥٦)

تغير قيمة pH مع الزمن لتركيز بدائي 125mg/L أثناء عملية المعالجة بزمن مكوث ١٨ ساعة وبدرجة حرارة بحدود $(22\pm2)°C$

نلاحظ من الجدول (11) والمنحنيات (٣-٥١، ٣-٥٢، ٣-٥٣، ٣-٥٤، ٣-٥٥، ٣-٥٦) ما يلي:

١-القيمة الوسطية للنترات في المياه المعالجة بتركيز بدائي للنترات 125mg/L وزمن مكوث هيدروليكي قيمته ١٨ ساعة تساوي 6.27mg/L وهي ضمن الحدود التي يسمح بها النظام السوري (50mg/L) حسب المواصفة القياسية السورية رقم /45/ الخاصة بمياه الشرب كما أن القيمة الوسطية لنسبة الإزالة 94.98%.

٢-قيمة الكبريتات في سلسلة التجارب السابقة كانت تتراوح بين 96mg/L وبين 110mg/L والقيمة الوسطية للكبريتات كانت 101mg/L وهي ضمن الحدود المسموحة حسب المواصفة السورية (250mg/L)وكذلك ضمن الحدود المسموحة للكبريتات تبعًا لـ US EPA 1992 MCL

والتي هي 400mg/L والتي يقترح أن تُزاد إلى 500mg/L كما ذكر سابقًا.

٣-نلاحظ أن مناقشة المواصفات الأخرى للمياه من ناحية النتريت وpH والناقلية وTDS للمياه المعالجة من أجل التركيز البدائي لشاردة النترات 125mg/L وزمن المكوث الهيدروليكي 18 ساعة هي مشابهة لمناقشة مواصفات المياه المعالجة من أجل التركيز البدائي لشاردة النترات 200mg/L وزمن المكوث الهيدروليكي ٦ ساعات السابقة الذكر.

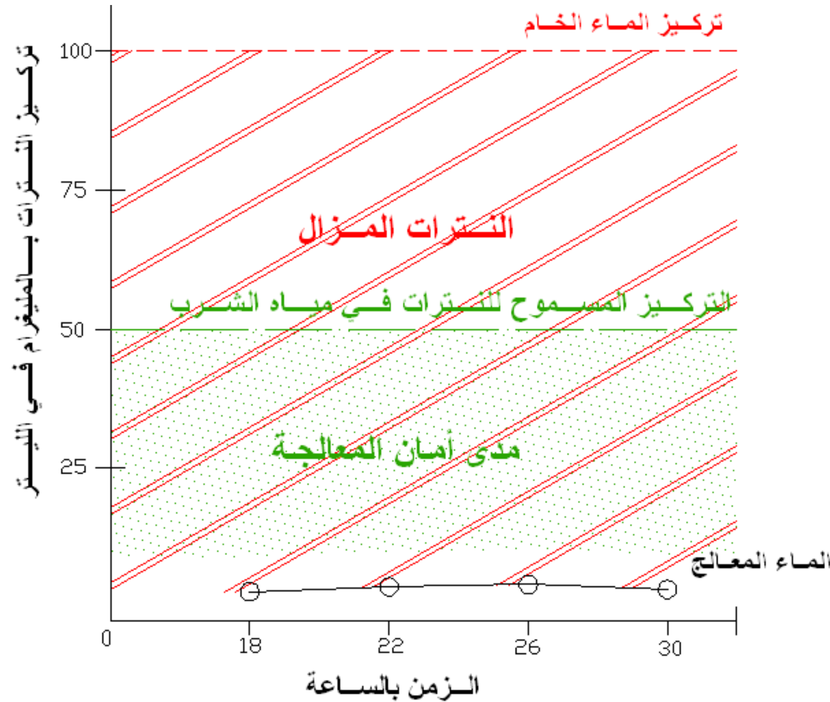
٣-٢-٢-٢-٣- دراسة تأثير تركيز 100 mg/L للنترات على كفاءة المعالجة عند زمن المكوث الهيدروليكي ١٨ ساعة:

تم تركيب الماء الخام المستخدم للمعالجة مخبريًا بإضافة نترات الصوديوم بتركيز بدائي لشاردة النترات 100mg/L حيث بدأ عمل المفاعل بتيار مستمر وبدون دورة مغلقة مع إضافة بيكربونات الصوديوم إلى الماء الخام بتركيز للكربون بحدود (84mg/L) كمغذي كربوني وإضافة فوسفات الصوديوم للحصول على المغذي الفوسفوري للبكتريا بتركيز للفوسفات يقارب (6.67mg/L) لكي تبقى كمية الفوسفور في الماء ضمن الحدود الآمنة لمياه الشرب والتي تعطيها تنظيمات UKلعام 1989 بقيمة أعظمية asP(2.2 mg/L) كما ذكر سابقًا.فكانت خصائص المياه الخام المدروسة ونتائج المعالجة موضحة في الجدول (12):

الجدول (١٢)

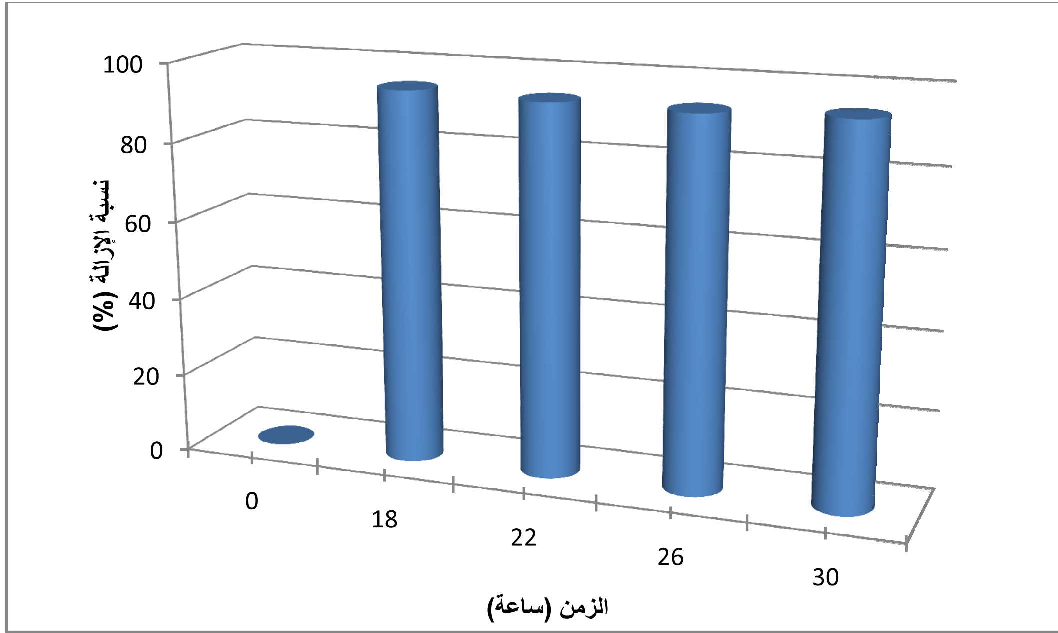
	قيم المؤشرات البدائية للمياه الخام	قيم المؤشرات بعد١٨ ساعة من بدء عمل المفاعل	قيم المؤشرات بعد٢٢ ساعة من بدء عمل المفاعل	قيم المؤشرات بعد26 ساعة من بدء عمل المفاعل	قيم المؤشرات بعد 30 ساعة من بدء عمل المفاعل	الحدود المسموحة تبعًا للمواصفات السورية ٢٠٠٧	الحدود المسموحة تبعًا لـ US EPA 1992 MCL
تركيز النترات (mg/L)	100	5.3	6.2	6.6	5.7	٥٠	10N=44.3
نسبة الإزالة (%)	0	94.7	93.8	93.4	94.3	—	—
تركيز النتريت (mg/L)	0	0.06	0.02	0.05	0.03	0.2	1N=3.43
تركيز الكبريتات (mg/L)	59.3	134	123	140	115	250	400/500P
pH	7.46	8.33	8.5	9	8.99	6.5-9	6.5-8.5
الناقلية (µs/cm)	534	١٤٠٠	١٤٦٠	١٤٤٣	١٢٦٦	—	—
TDS (mg/L)	400	٩٨٠	١٠٢٠	١٠١٨	886	٩٠٠	1500

وتعبر المنحنيات الآتية عن النتائج السابقة:



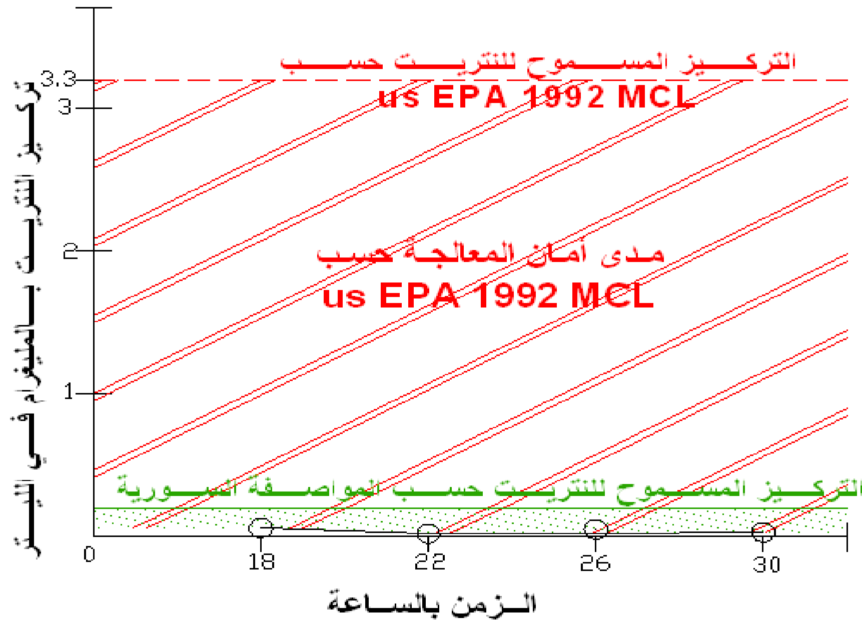
الشكل (٣-٥٧)

تغير قيمة النترات مع الزمن لتركيز بدائي 100mg/L أثناء عملية المعالجة بزمن مكوث ١٨ ساعة وبدرجة حرارة بحدود (22±2)°C



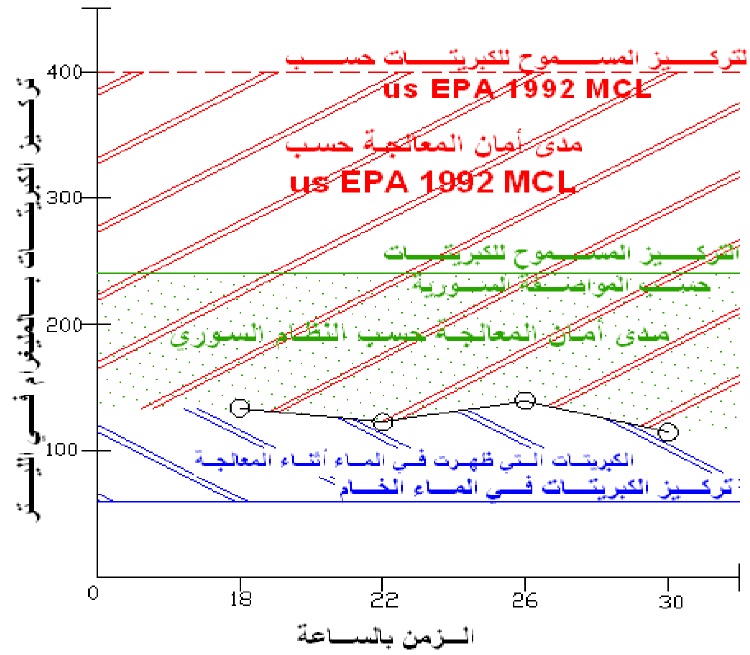
الشكل (٣-٥٨)

تغير النسبة المئوية لإزالة النترات مع الزمن لتركيز بدائي 100mg/L أثناء عملية المعالجة بزمن مكوث ١٨ ساعة وبدرجة حرارة بحدود 22±2)°C)



الشكل (٣-٥٩)

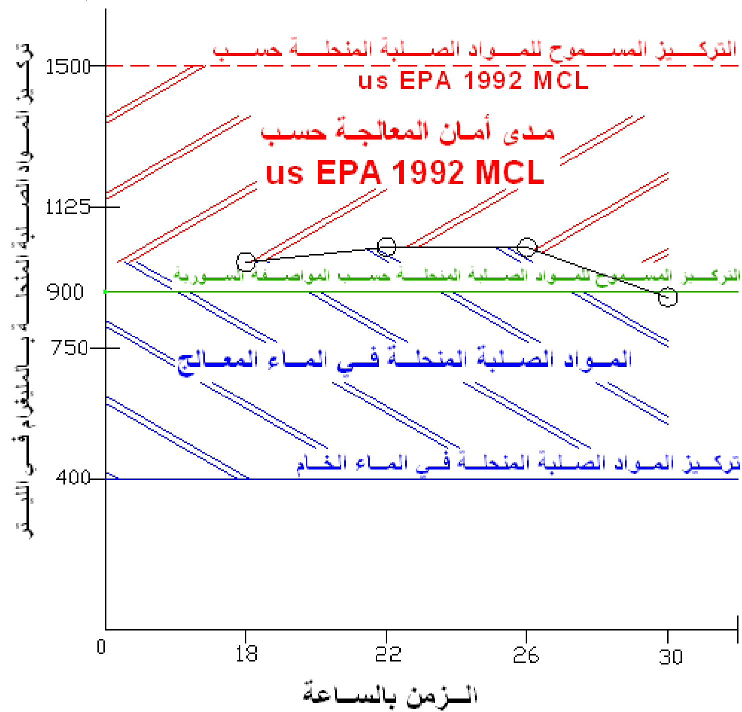
تغير قيمة النتريت مع الزمن لتركيز بدائي 100mg/L أثناء عملية المعالجة بزمن مكوث ١٨ ساعة وبدرجة حرارة بحدود 22±2)°C)



الشكل (٣-٦٠)

تغير قيمة الكبريتات مع الزمن لتركيز بدائي 100mg/L أثناء عملية المعالجة

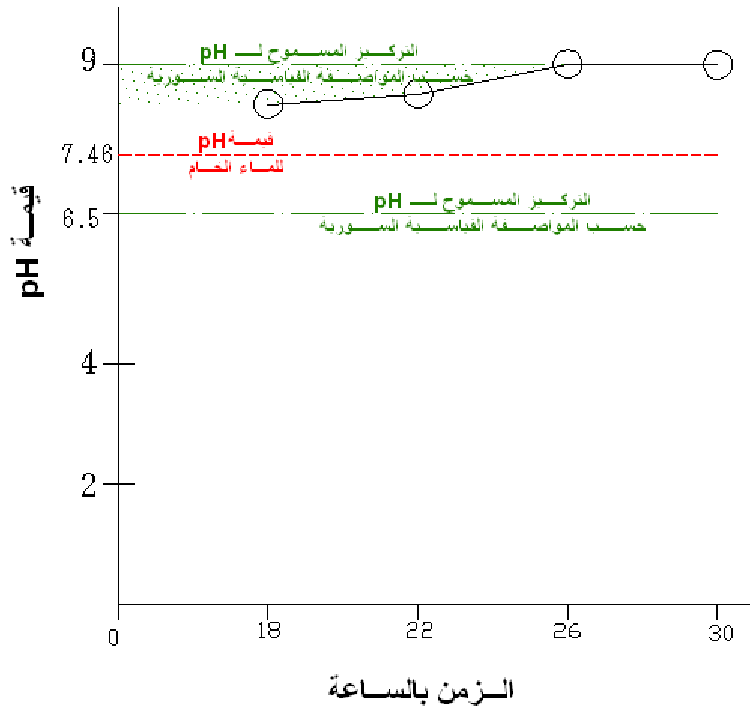
بزمن مكوث ١٨ ساعة وبدرجة حرارة بحدود (22±2)°C



الشكل (٣-٦١)

تغير قيمة TDS مع الزمن لتركيز بدائي 100mg/L أثناء عملية المعالجة

بزمن مكوث ١٨ ساعة وبدرجة حرارة بحدود (22±2)°C



الشكل (٣-٦٢)

تغير قيمة pH مع الزمن لتركيز بدائي 100mg/L أثناء عملية المعالجة بزمن مكوث ١٨ ساعة وبدرجة حرارة بحدود (22±2)°C

نلاحظ من الجدول (12) والمنحنيات (٣-٥٧، ٣-٥٨، ٣-٥٩، ٣-٦٠، ٣-٦١، ٣-٦٢) ما يلي:

١-القيمة الوسطية للنترات في المياه المعالجة بتركيز بدائي للنترات 100mg/L وزمن مكوث هيدروليكي قيمته ١٨ ساعة تساوي 5.95mg/L وهي ضمن الحدود التي يسمح بها النظام السوري (50mg/L) حسب المواصفة القياسية السورية رقم /45/ الخاصة بمياه الشرب كما أن القيمة الوسطية لنسبة الإزالة 94.05%.

٢-قيمة الكبريتات في سلسلة التجارب السابقة كانت تتراوح بين 115mg/L وبين 134mg/L والقيمة الوسطية للكبريتات كانت 128mg/L وهي ضمن الحدود المسموحة حسب المواصفة السورية (250mg/L) وكذلك ضمن الحدود المسموحة للكبريتات تبعًا لـ US EPA 1992 MCL

والتي هي 400mg/L والتي يقترح أن تُزاد إلى 500mg/L كما ذكر سابقًا.

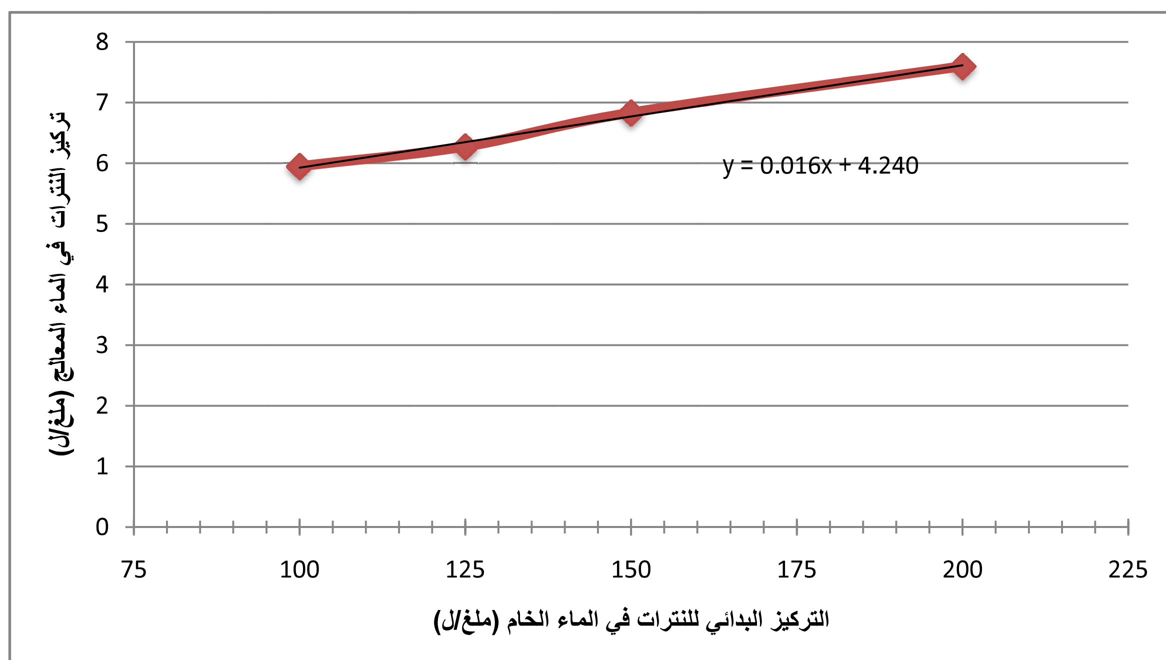
٣-نلاحظ أن مناقشة المواصفات الأخرى للمياه من ناحية النتريت وpH والناقلية وTDS للمياه المعالجة من أجل التركيز البدائي لشاردة النترات 100mg/L وزمن المكوث الهيدروليكي 18 ساعة هي مشابهة لمناقشة مواصفات المياه المعالجة من أجل التركيز البدائي لشاردة النترات 200mg/L وزمن المكوث الهيدروليكي ٦ ساعات السابقة الذكر

نلخص النتائج السابقة في الجدول (١٣) الذي يظهر القيم الوسطية لكل من النترات والنتريت والكبريتات وpH والناقلية وTDS التي حصلنا عليها عند المعالجة للتراكيز البدائية المختلفة للنترات (100, 125, 150, 200)mg/L في زمن مكوث هيدروليكي قيمته ١٨ ساعة وذلك لمقارنتها فيما بينها واختيار التركيز البدائي للنترات الأمثل الذي يمكن استعمال هذا المفاعل لإزالته.

الجدول (١٣)

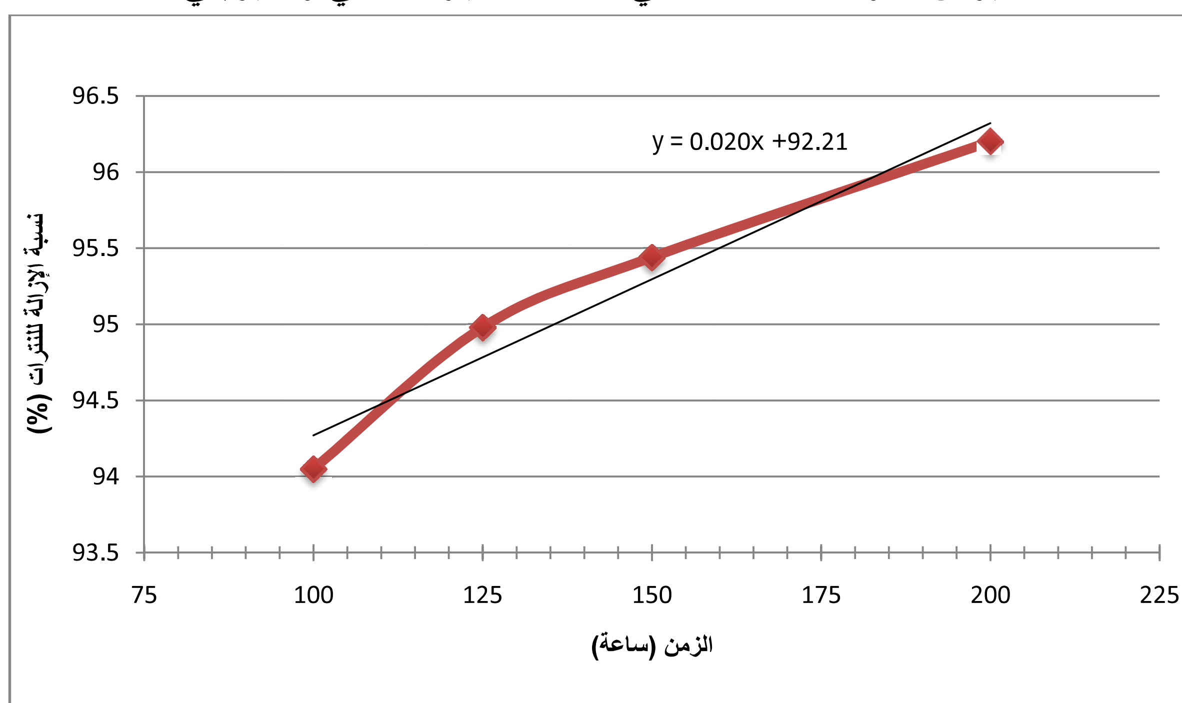
	من أجل تركيز بدائي للنترات في الماء الخام ١٠٠ملغ/ل	من أجل تركيز بدائي للنترات في الماء الخام ١٢٥ملغ/ل	من أجل تركيز بدائي للنترات في الماء الخام ١٥٠ملغ/ل	من أجل تركيز بدائي للنترات في الماء الخام ٢٠٠ملغ/ل	الحدود المسموحة تبعًا للمواصفات السورية	الحدود المسموحة تبعًا لـ US EPA 1992 MCL
وسطي قيم النترات(mg/L)	5.95	6.27	6.83	7.6	50	10N=44.3
نسبة الإزالة(%)	94.05	94.98	95.44	96.2	–	–
وسطي قيم النتريت(mg/L)	0.04	0.04	0.03	0.04	0.2	1N=3.43
وسطي قيم الكبريتات(mg/L)	128	101	116.7	133.5	250	400/500P
PH	8.33-9	7.75-9.11	8.03-9.05	8.27-8.4	6.5-9	6.5-8.5
وسطي قيم الناقلية(µs/cm)	1392.3	1536.8	1566.3	1625.5	–	–
وسطي قيم TDS(mg/L)	976	1079	1102.3	1139.3	900	1500

وتعبر المنحنيات الآتية عن النتائج السابقة:



الشكل (٣-٦٣)

القيم الوسطية للنترات في الماء المعالج عند معالجة مياه ذات تراكيز بدائية مختلفة بزمن مكوث ١٨ ساعة في مفاعل الحجر الكلسي والكبريتي



الشكل (٣-٦٤)

القيم الوسطية لنسبة إزالة النترات عند المعالجة لمياه ذات تراكيز بدائية مختلفة بزمن مكوث ١٨ ساعة في مفاعل الحجر الكلسي والكبريتي

نلاحظ من الجدول (١٣) والمنحنيات (٣-٦٣، ٣-٦٤) ما يلي:

١- إن تركيز النترات في الماء الداخل للمعالجة (200mg/L) من أجل زمن المكوث الهيدروليكي ١٨ ساعة أعطى الكفاءة الأكبر بالنسبة لإزالة النترات حيث أن نسبة الإزالة كانت 96.2%، ونلاحظ أنها نسبة ممتازة وتحقق الشروط المفروضة لمياه الشرب أي أن النترات في المياه الخارجة كان تركيزه عند هذا الزمن (7.6mg/L) علمًا أن التركيز المقبول للنترات في مياه الشرب هو (50mg/L) حسب المواصفة القياسية السورية رقم /45/ الخاصة بمياه الشرب.كما أننا نلاحظ أن التراكيز الأربعة للمياه الداخلة إلى المعالجة أعطت مياهًا صالحة للشرب حسب المواصفة المذكورة أعلاه أي أن أداء مفاعل الحجر الكلسي والكبريتي لم يكن يتعلق بشكل واضح بالتركيز البدائي للماء الخام علمًا بأن زيادة التركيز البدائي للماء الخام كانت تترافق بزيادة طفيفة في كفاءة المعالجة وزيادة طفيفة في تركيز النترات في المياه الخارجة من المفاعل لكن هذه الزيادة كانت تبقى ضمن الحدود المسموحة في المواصفات السورية والعالمية وهذا ما يجعل مفاعل الحجر الكلسي والكبريتي صالحًا لاستقبال أي مستوى من التلوث بالنترات ضمن الحدود حتى القيمة 200mg/L.

٢- في جميع سلاسل التجارب من أجل زمن مكوث هيدروليكي قيمته ١٨ ساعة وتراكيز بدائية للنترات في الماء الداخل إلى المعالجة بالقيم التالية (100, 125, 150, 200)mg/L نلاحظ قيم النتريت كانت تتراوح بين0.03mg/L وبين 0.04mg/L أي أن جميعها كانت ضمن الحدود المسموحة لمياه الشرب حسب المواصفة القياسية السورية المذكورة أعلاه حيث تنص المواصفة على أن الحد المسموح به للنتريت في مياه الشرب هو (0.2mg/L) وهذا يدل على أن البكتريا كانت تقوم بأكسدة جيدة لمركبات النترات لنقلها إلى الشكل الغازي ضعيف الانحلال في الماء ولم تتوقف المعالجة عند الوصول إلى النتريت.

٣- إن جميع قيم الكبريتات في المياه الخارجة من المفاعل في سلاسل التجارب المختلفة لزمن مكوث هيدروليكي ١٨ ساعة كانت تتراوح بين 101mg/L وبين 133.5mg/L أي ضمن الحدود المسموحة حسب المواصفة السورية 250mg/L وهي كذلك ضمن الحدود المسموحة للكبريتات تبعًا لـ US EPA 1992 MCLهي 400mg/L والتي يقترح أن تُزاد إلى 500mg/L .

وإنه تبعاً للمعادلة (٢-٤) [٧,٨] فإن كل إزالة لـ 1mg/l من NO_3^- تترافق مع زيادة لـ SO_4^{2-} مقدارها 1.29mg/l.

وإنه تبعاً للمعادلة (٢-٥) [9,14,15] فإن كل إزالة لـ 1mg/l من NO_3^- تترافق مع زيادة لـ SO_4^{2-} مقدارها 1.7mg/l.

فمثلاً إذا كان لديك محتوى الكبريتات هو 200mg/l ومحتوى النترات هو 200mg/l وأردت إنقاص النترات إلى 10mg/l فستصل قيمة الكبريتات إلى:

[7,8] 200+1.9(200-10)=445mg/l

[9,14,15] 200+1.7 (200-10)=523 mg/l

وهذا يعني أنه نظرياً يفضل عدم استعمال هذه الطريقة لإزالة النترات من المياه ذات المحتوى العالي للنترات والمحتوى العالي أيضاً للكبريتات، ومع ذلك فإنه في أغلب الأحيان تظهر الكبريتات بقيمة أقل من القيمة النظرية لسببين:

أ- قد تساهم البكتيريا عضوية التغذية في العملية وهذه البكتيريا لا تستعمل الكبريت لأيضها وبالتالي لن تعطي الكبريتات.

ب-قد تجمع كمية من الكبريتات الناتجة عن التفاعل في الغشاء البيولوجي ولا تظهر منحلة في الماء لأن البكتيريا التي تساهم في عملية المعالجة تتغذى

بطبيعتها على الكبريت وسيتم التخلص من هذا الغشاء البيولــوجي عنــد إجراء عملية غسيل المفاعل كل فترة من الزمن.

وإن ظهور كمية من الكبريتات في الماء المعالج أقل من القيمة النظرية أُثبت في كثير من المراجع كما تم إثباته بنتيجة التجارب التي قمنا بها في مســار بحثنا والله أعلم.

وهذا ينافي ما يتبادر للأذهان أن المعالجة فــي مفاعــل الحجــر الكلســي والكبريتي باستعمال البكتريا ذاتيــة التغذيــة (autotrophic bacteria) ســتنقل التلوث بالنترات إلى تلوث بالكبريتات.

وإن تأرجح نتائج الكبريتات من تجربة لأخرى إنما يعبر عن مــدى تمثــل الكبريت في جسم الخلايا الجرثومية وبالتالي مدى احتواء الغشاء البيولوجي لهــذا الكبريت أو يعبر عن مدى اشتراك البكتيريا عضــوية التغذيــة (hetetrophic bacteria) في عملية المعالجة.

٤- في جميع سلاسل التجارب التي أعطينا ملخصًا عنها فــي الجــدول (13) كانت قيم PH للماء المعالج تتراوح بين 7.75 وبين 9.11 بزيادة طفيفــة عن قيمة pH للماء الخام 7.46 وهذه القيم جميعها تقريبًا ضــمن الحــدود المسموحة حسب المواصفة السورية لعام ٢٠٠٧ باستثناء بعض القيم فإنها تتجاوز الحدود المسموحة بزيادة طفيفة.

٥- إن جميع قيم TDS للماء المعالج بالطريقة المذكورة أعلاه كانت تتــراوح بين 976mg/L وبين 1139.3mg/L وهي أكبر بقليل مما هــو مســموح بالمواصفات السورية بقليل (900mg/L)علمًا بأن اقتراحات WHO1993 تسمح بقيمة لــ TDS لمياه الشرب تصل إلــى 1000mg/L وإن قيمــة TDS بعــد التجفيــف بدرجــة حــرارة 180°C تبعًــا لكــل مــن توجيهاتEC1980 MAC GL وتنظيمات UK 1989 Max تسمح بقيمة لــTDS لمياه الشرب مقدارها 1500 mg/L [7,34]

أي أن ارتفاع قيمة TDS عنها للماء الخـام مـع بقائهـا ضـمن الحـدود المسموحة للمواصفات العالمية لن يؤثر على تثمين معالجة المياه الجوفية بطريقـة مفاعل الحجر الكلسي والكبريتي.

وإن ارتفاع TDS قد يعود لاستعمالنا مغذي كربوني للبكتيريا هو بيكربونات الصوديوم وكان من الممكن أن نستعمل مغذي آخر لا يترك مستوى مرتفعاً مـن شوارد الصوديوم منحلاً في الماء.

الفصل الرابع

النتائج والتوصيات

النتائج والتوصيات:

١. ينصح باستخدام مفاعل الحجر الكلسي والكبريتي وبوجود البكتريا ذاتية التغذية لإزالة النترات من المياه الجوفية الملوثة بالنترات حيث أن كفاءة المعالجة وصلت إلى قيمة تقارب 96% .

٢. عند استخدام مفاعل الحجر الكلسي والكبريتي وبوجود البكتريا ذاتية التغذية لإزالة النترات من المياه الملوثة بتركيز بدائي للنترات 200mg/l وباستخدام أزمنة مكوث هيدروليكي مختلفة (6, 9, 12, 18, 24)h لاحظنا أن أزمنة المكوث الهيدروليكية الخمسة أعطت مياهًا صالحة للشرب من ناحية التلوث بالنترات حيث أن قيمة النترات في المياه المعالجة في الأزمنة الهيدروليكية الخمسة كانت تتراوح بين (25, 15.6, 20.4, 7.6, 15.3)mg/L على التوالي وهذه القيم لم تتجاوز الحدود المسموحة حسب المواصفة القياسية السورية.

٣. كانت قيمة النتريت في المياه المعالجة في أزمنة المكوث الهيدروليكي الخمسة تتراوح بين(0.03-0.04)mg/L وهي أيضاً ضمن الحدود المسموحة حسب المواصفة القياسية السورية والأنظمة الدولية.

٤. من أجل مياه خام تحتوي على 200mg/l من النترات تراوحت قيمة الكبريتات في المياه المعالجة بين (289, 137.5, 263, 133.5, 262)mg/L على التوالي ونلاحظ أن بعض هذه النتائج قد تجاوز الحدود المسموحة حسب المواصفة القياسية السورية تجاوزاً بسيطاً لكنها ضمن الحدود المسموحة حسب أنظمة دولية أخرى.

وإن جميع هذه القيم هي أقل من القيم النظرية المعطاة في أي من المعادلتين (٢-٤) و(٢-٥) وقد يعود هذا إلى تدخل البكتيريا عضوية التغذية التي لا تستعمل

الكبريت لإزالة النترات في العملية أو يعود إلى جمع الكبريتات الناتجة عن العملية في البنية الخلوية أي في الغشاء البيولوجي المتشكل على سطوح حبيبات حشوة المفاعل وهذا يتوافق مع أغلب نتائج المراجع.

٥. كانت قيمة pH في الماء المعالج في أزمنة المكوث الهيدروليكي الخمسة جميعها ضمن الحدود المسموحة حسب الأنظمة السورية وغيرها من الدولية.

٦. تراوحت قيم TDS في الماء المعالج بين (1089, 1084, 1128, 1139.3, 1059.3)mg/L على التوالي وهي متجاوزة الحدود المسموحة حسب النظام السوري لكنها ضمن الحدود المسموحة حسب أنظمة دولية أخرى مثل WHO1993و EC1980 MAC GL و UK 1989 Max.

٧. كان أفضل هذه الأزمنة الهيدروليكية الخمسة هو زمن المكوث 18h الذي أعطى لمياه خام تحتوي على 200mg/l من النترات الكفاءة الأكبر في إزالة النترات والذي اعتمد لدراسة تأثير التركيز البدائي للنترات في المرحلة اللاحقة.

٨. عند اعتماد زمن المكوث الهيدروليكي ١٨ ساعة لدراسة تأثير التركيز البدائي على كفاءة المعالجة وجد أن التراكيز البدائية الأربعة (100, 125, 150, 200)mg/L أعطت مياهاً صالحة للشرب من ناحية التلوث بالنترات إذ وصلت قيمة النترات في الماء المعالج إلى قيم تتراوح بين (5.95, 6.275, 6.835, 7.6)mg/L على التوالي كما أن قيمة النتريت في المياه المعالجة عند التراكيز البدائية الأربعة كانت تتراوح بين-(0.03 0.04)mg/L وهي أيضاً ضمن الحدود المسموحة حسب المواصفة القياسية السورية والأنظمة الدولية كذلك الأمر فإن قيمة الكبريتات في المياه

المعالجة كانت تتراوح بين 128, 101, 116.7, 133.5)mg/L) على التوالي وهذه النتائج ضمن الحدود المسموحة حسب المواصفة القياسية السورية وحسب الأنظمة الدولية أما قيمة pH للماء المعالج عند التراكيز البدائية الأربعة فهي تقريباً جميعها ضمن الحدود المسموحة حسب الأنظمة السورية والدولية أما قيمة TDS في الماء المعالج فكانت تتراوح بين 976, 1079, 1102.3, 1139.3)mg/L) على التوالي ونلاحظ أن بعضها قد تجاوز تجاوزاً بسيطاً الحدود المسموحة حسب النظام السوري لكنها ضمن الحدود المسموحة حسب أنظمة دولية أخرى.

٩. نلاحظ أنه بزيادة التركيز البدائي للماء الخام فإن تركيز النترات في المياه الخارجة من المفاعل كان يزداد بشكل طفيف لكن هذه الزيادة كانت تبقى ضمن الحدود المسموحة في المواصفات السورية والعالمية إلا أنه بزيادة التركيز البدائي للنترات فإن كفاءة المعالجة كانت تزداد.

١٠. نلاحظ أن المفاعل الذي استخدم لإزالة النترات من المياه الجوفية بطريقة الحجر الكلسي والكبريتي لم يتطلب إلا بعض الأنابيب البلاستيكية وبعض السكور ومضخة بسيطة ولم تتطلب هذه المعالجة استيراداً للرزينات ولا للأغشية حيث أن الحجر الكلسي والحجر الكبريتي اللذين استخدما في المعالجة يتوفران بكثرة في بلدنا.

التوصيات:

١. دراسة تأثير نسبة الحجر الكلسي إلى الحجر الكبريتي على كفاءة المعالجة.

٢. دراسة تأثير نوع آخر من الحجر الكلسي بحيث يكون هشًا لنتخلص من إضافة مغذي كربوني قد يؤثر على قيمة TDS للماء الخارج من المفاعل.

٣. دراسة تأثير حجم حبيبات الحجر الكلسي والحجر الكبريتي علـــى كفـــاءة المعالجة.

الحمد لله رب العالمين

الفصل الخامس

الملحقات

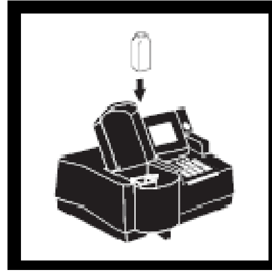
أجهزة التحاليل الكيميائية وطريقة عملها (كلية الهندسة المدنية):

١- جهاز DR/ 4000U spectrophotometer لتحليل النترات والنتريت والكبريتات الموضح في الشكل (م-١):



الشكل (م-١) جهاز DR/ 4000U spectrophotometer

١. خطوات تحليل النترات:



١- نشغل الجهاز الموضح في الشكل (م-١) ونضعه على HACH Nitrate HR،PROGRAM: 2530

٢- نملأ الحجرة بـ 10ml من مياه العينة.

٣- نضيف كاشف NitraVer 5 إلى الحجرة.

٤- نرج الحجرة التي فيها العينة والكاشف لمدة دقيقة ثم نتركها لتستقر لمدة خمس دقائق.

٥- نملأ الحجرة الثانية بـ 10ml من مياه العينة.

٦- نضع الحجرة الثانية في الجهاز ونضغط على zero فيظهر لدينا القراءة 0.0 mg/L NO3—N.

٧- ننزع الحجرة الثانية من الجهاز لنضع الحجرة المحضرة في الجهاز ونغلق الغطاء لتظهر لنا قيمة النترات بواحدة as NO3.

٢- خطوات تحليل النتريت:

١- نشغل الجهاز الموضح في الشكل (م-١) ونضعه على: HACH PROGRAM:2610,Nitrite,LR

٢- نملأ الحجرة بـ 10ml من مياه العينة.

١- نضيف كاشف NitraVer 3 إلى الحجرة.

٣- نرج الحجرة التي فيها العينة والكاشف لمدة دقيقة ثم نتركها لتستقر لمدة عشرين دقيقة.

٤- نملأ الحجرة الثانية بـ 10ml من مياه العينة.

٥- نضع الحجرة الثانية في الجهاز ونضغط على zero فيظهر لدينا القراءة 0.0 mg/L NO2—N.

٦- ننزع الحجرة الثانية من الجهاز لنضع الحجرة المحضرة في الجهاز ونغلق الغطاء لتظهر لنا قيمة النترات بواحدة as NO2.

٣- خطوات تحليل الكبريتات:

١-نشغل الجهاز الموضح في الشكل (م-١) ونضعه على: HACH PROGRAM: 3450 Sulfate

٢-نملأ الحجرة بـ 25ml من مياه العينة.

٣-نضيف كاشف SulfaVer 4 إلى الحجرة.

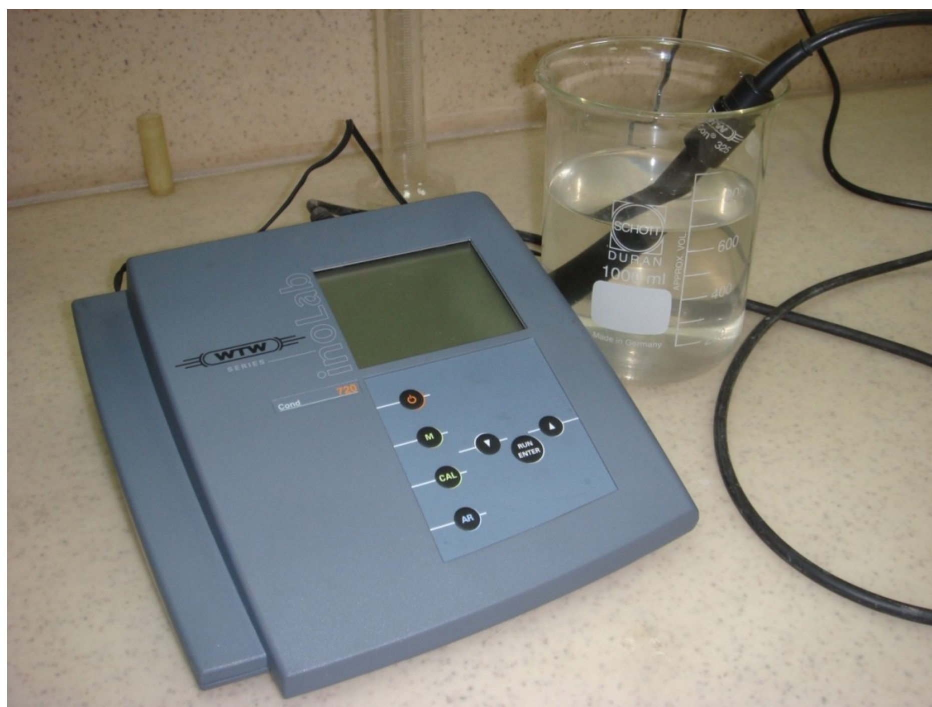
٤-نرج الحجرة التي فيها العينة والكاشف لمدة دقيقة ثم نتركها لتستقر لمدة خمس دقائق.

٥-نملأ الحجرة الثانية بـــ 25ml من مياه العينة.

٦-نضع الحجرة الثانية في الجهاز ونضغط على zero فيظهر لدينا القراءة 0.0mg/l SO_4^{2-}

٧-ننزع الحجرة الثانية من الجهاز لنضع الحجرة المحضرة في الجهاز ونغلق الغطاء لتظهر لنا قيمة الكبريتات بواحدة mg/l.

٢- جهاز قياس الناقلية الكهربائية والأملاح المنحلة (inolab) الموضح في الشكل (م-٢):



الشكل (م-٢) جهاز قياس الناقلية الكهربائية والأملاح المنحلة(inolab)

خطوات التحليل:

١- تشغيل الجهازالموضح في الشكل (م-٢).

٢- معايرة الجهاز بمحلول عياري قياسي للناقلية الكهربائية.

٣- وضع العينة في بيشر ١٠٠ مل وغمس الإلكترود في مياه البيشر والانتظار حتى استقرار قراءة الشاشة الإلكترونية.

٤- قراءة قيمة الناقلية الكهربائية بـــ ميكروسيمنس / سم والأملاح المنحلة بـــ مغ/ ليتر.

٣- جهاز قياس الرقم الهيدروجيني (handylab1) الموضح في الشكل (م-٣):



الشكل (م-٣) جهاز قياس الرقم الهيدروجيني(handylab1)

خطوات التحليل:

١- تشغيل الجهاز الموضح في الشكل (م-٣).
٢- معايرة الجهاز بمحلول عياري قياسي للرقم الهيدرجيني.
٣- وضع العينة في بيشر ١٠٠ مل وغمس الإلكترود في مياه البيشر والانتظار حتى استقرار قراءة الشاشة الإلكترونية.
٤- قراءة قيمة الرقم الهيدروجيني مع درجة الحرارة بـــ درجة مئوية.

أجهزة التحاليل الكيميائية (نقابة المهندسين):

لنتأكد من أن قيمنا صحيحة قمنا بإجراء بعض التجارب على بعض من العينات في مخبر الكيمياء في نقابة المهندسين، والتجارب التي قسناها هي النتريت وpH وTDS والأجهزة المستخدمة في النقابة موضحة في الشكل

(م–٤) الذي يوضح جهاز قياس الأملاح المنحلـــة وpH (inolab level 1) والشكل (م–٥) الذي يوضـــح جهـــاز spectrophotometer NOVA 60 لقياس النتريت.



الشكل (م–٤) جهاز قياس الأملاح المنحلة وpH (inolab)



الشكل (م-٥) جهاز spectrophotometer NOVA 60

كما أنه هناك طرائق كيميائية لقياس النترات حسب المراجع العلمية (BP2008 ,USP27) والمواصفات القياسية السورية والتي تم الحصول عليها من شفا للصناعات الدوائية

خطوات العمل لاختبار النترات:

أ- نضع ٥ مل من محلول العينة في أنبوب اختبار ونثبته في حمام ثلجي ثم نضيف 0.4ml من محلول كلوريد البوتاسيوم (100g/l) و 0.1ml محلول دي فنيل أمين وننقط مع المزج المستمر 5ml حمض الكبريت. ننقل الأنبوب إلى حمام مائي ٥٠°م، بعد ١٥ دقيقة يجب ألا يزيد اللون الأزرق الناتج عنه في العياري المحضر بنفس الوقت والطريقة باستخدام مزيج 4.5ml النترات الخالية من الماء مع 0.5ml عياري النترات (2ppm).

ب- يمكن أيضاً قياس كمية النترات باستخدام شرائط مرك لقياس النترات وذلك بوضع الشريط في عينة الماء لمدة ثانية واحدة ثم نهز الشريط لإزالة الفائض من العينة نقارن الآن لون منطقة التفاعل في الشريط مع مقياس الألوان ونحدد تركيز النترات بالـــ ppm.

Treatment of Nitrate contaminated ground water in sulfur-limestone reactor

Abstract

Nitrate contamination of ground and surface water has become an increasingly serious problem in the Syria. Currently, there is no simple and reliable method that can be used by small communities or individual farmers in rural areas to treat nitrate-contaminated groundwater.

Therefore, the development of a denitrification technology for these people is extremely important.

Treatment methods for the removal of nitrates from water resources include:

1- physical/chemical treatment, such as the ion-exchange process, reverse osmosis, electrodialysis, chemical precipitation, distillation.

2- biological denitrification by heterotrophic or autotrophic denitrifiers.

The physical/chemical methods only separate nitrates from one liquid phase to concentrate them in another. The further

treatment of the concentrated nitrate solution can be very expensive. Moreover, it is difficult to use the physical/chemical methods for in situ remediation.

Heterotrophic biological denitrification is very effective in nitrate removal. However, in many situations, such as in groundwater, lakes, and stabilization ponds for tertiary treatment, insufficient organic carbon may limit the application of in situ heterotrophic denitrification unless organic substances [e.g.methanol (CH_3OH), glucose, and glycerol] are added as external carbon sources.

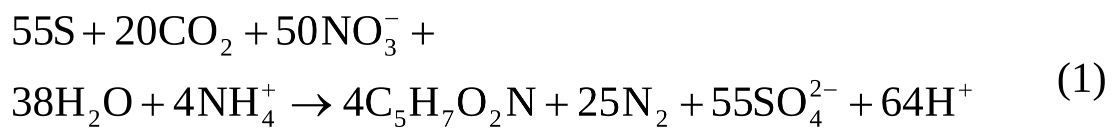
Autotrophic denitrification processes utilize autrotrophic denitrifiers to reduce nitrate or nitrite to nitrogen gas. The energy source of the autotrophic denitrifying microorganisms is derived from inorganic oxidation-reduction reactions with elements such as hydrogen or various reduced-sulfur compounds as the electron donor, while the carbon sources are inorganic carbon compounds (e.g. CO_2, HCO_3^-).

Currently, sulfur-limestone autotrophic denitrification (SLAD) processes have received increasing attention due to its high

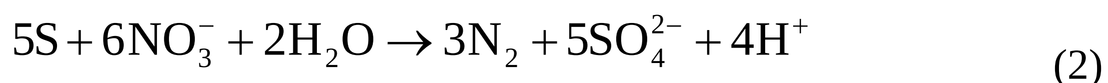
nitrate removal efficiency and its low initial construction, annual operation and maintenance costs .

The SLAD processes utilize autotrophic denitrificans to reduce nitrates in contaminated water into nitrogen gas.

In a sulfur-limestone autotrophic denitrification (SLAD) process, autotrophic denitrificans, such as *Thiobacillus denitrificans* and *Thiomicrospira denitrifican*, can oxidize a wide variety of reduced sulfur compounds $H_2S, S, S_2O_3^{2-}, S_4O_3^{2-}, SO_3^{2-}$, while reducing nitrate or nitrite to elemental nitrogen. As shown in Eq. (1) or (2) in a SLAD process, the electron donor is elemental sulfur; the carbon source is CO_2, HCO_3^-; and limestone must provides alkalinity and inorganic carbon



$$55S + 20CO_2 + 50NO_3^- + 38H_2O + 4NH_4^+ \rightarrow 4C_5H_7O_2N + 25N_2 + 55SO_4^{2-} + 64H^+ \quad (1)$$



$$5S + 6NO_3^- + 2H_2O \rightarrow 3N_2 + 5SO_4^{2-} + 4H^+ \quad (2)$$

Therefore, compared with heterotrophic denitrification the SLAD process has two advantages:

1- no need for an external organic carbon source, i.e. methanol and ethanol; which lowers the cost and risk of the process; and

2- less sludge production, which minimizes the handling of sludge .

Our research has focused on denitrification by biological method using a reactor with fixed bed containing sulfur/limestone with diameter (2-5)mm. The volume of limestone is half of sulfur stone. In our research it has been studied the efficiency of dentrification with a biological method using autotrophic bacteria and sodium bicarbonate as carbon source and sodium phosphoate as phosphoric nutrient.

Through the labor work it had been concluded:

The sulfur/limestone Reactor can be used successfully for biological treatment to remove nitrate from groundwater of influent concentration about 200mg/l or less where as all hydraulic retention times in the reactor (6,9,12,18,24)h gave a good results in removal of nitrate by the biological method and the best of all was hydraulic retention time (HRT) of 18 hours.

Then The effect of influent concentrations of nitrate has been studied on efficiency of dentrification .

This treatment gave good results in removal of nitrate when the influent concentrations of nitrate was (100,125,150,200)mg/L and the concentrations of nitrate in treated water was (5.95, 6.275, 6.835, 7.6)mg/L respectively with hydraulic retention time in the reactor 18h. All other measured indicators was within the Syrian or other systems.

المراجع

1- “uniform plumbing code” 2008 an American national standard IAPMO/ANSIUPC 1-2006.

2- Halawani J., Baroudi BO., wartel m., 1999, Nitrate contamination of the groundwater of the Akkar Plain in northern Lebanon, Universite libanais, BP 246, Tripoli, Liban.

3- Maccann ALyson, burdet h., neptin b., 2003, Nitrate - Nitrogen in private drinking water wells, Healthy Drinking Waters For Rhode Islanders,university of Rhode Islanders, department health.

4- 19. Ray E.Lamond, G. Morgan, Dan Devlin, 1990, " Nitrate and Ground Water", Kansan State university agricultural experiment station and cooperation extension service.

5- WHO (World Health Organization). 1997,Guide lines for drinking water quality, volume 1and2.

6-Van grinsven hj, ward mh, benjamin n, de kok tm., 2006, Does the evidence about health risks associated with nitrate ingestion warrant an increase of the nitrate standard for drinking water?, Dept. of Agriculture and Rural Areas, Netherlands Environmental Assessment Agency, The Netherlands. Hans .

7- د سلوى حجار (٢٠٠٦) “معالجة مياه الشرب” منشورات جامعة حلب ص ٣٦١-٣٦٥.

8- DEGREMONT,(1991)-"Water treatment Handbook, Water and invironment".P.P1220.

9- A Darbi, T Viraraghavan, R Butler and D Corkal., 2002- “Batch studies on nitrate removal from potable water”.

10- BACHELOR B and LAWRENCE A W (1978b) “Autotrophic denitrification using element sulphur”. J. Water Pollut. Control Fed. 50 1986-2001.

11- BACHELOR B and LAWRENCE AW (1978c) Stoichiometry of autotrophic denitrification using element sulfur. In: Rubin AJ (ed.) Chemistry of Wastewater Technology. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI. 421-440.

12- BACHELOR B and LAWRENCE AW (1978a) A kinetic model for autotrophic denitrification using element sulfur. Water Res. 12 1075-1084.

13- CLAUS G and KUTZNER HJ (1985) Physiology and kinetics of autotrophic denitrification by Thiobacillus denitrificans. Appl. Microbiol. Biotechnol. 22 283-288.

14- TIAN C.ZHANG and DAVID G. LAMPE (1998) “Sulfur:limestone autotrophic denitrification processes for treatment of nitrate-contaminated water : batch exeperiments”.

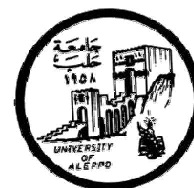
15- HEE SUN MOON, SUN WOO CHANG , KYOUNGPHILE NAM, JAEWAN CHOE, JAE YOUNG KIM,. (2006) “Effect of reactive media composition and co-coctaminants on sulfur-based autotrophic denitrification”.
16- Tian C. Zhang., 2004- “Development of sulfur-limestone autotrophic denitrification processes for treatment of nitrate-contaminated groundwater in small communities".
17- Flere, J.M., and Zhang, T.C. (1999). Nitrate removal with sulfur-limestone autotrophic denitrification processes. *J. Environ. Eng.*, 125(8):721-729.
18-Claus, G., and Kutzner, H.J. (1985a). Autotrophic denitrification by *Thiobacillus denitrificans* in a packed bed reactor. *Appl. Microbiol. Biotechnol.,* 22:289-296.
19- Koenig, A., and Liu, L. H. (2004). Autotrophic denitrification of high-salinity wastewater using elemental sulfur: batch tests. *Wat. Environ. Res.*, 76(1):37-46.
20- Liu, L.H., and Koenig, A. (2002). Use of limestone for pH control in autotrophic denitrification: batch experiments. *Process Biochemistry*, 37:885-893.
21- A Darbi, T Viraraghavan, R Butler and D Corkal., 2002- “Batch studies on nitrate removal from potable water”.
22- SIKORA LJ and KEENEY DR (1976) Evaluation of sulfur-Thiobacillus denitrificans nitrate removal system. J. Environ. Quality **5** (3) 298- 303.
23- SCHIPPERS CJ and KRUITHOF CJ (1987) Removal of nitrate by slow sulfur/limestone filtration. Aqua **5** 274-280.
24- HOEK JP VAN DER, HIJNEN WAM, BENNEKOM VAN CA and MIJNARENDS B J (1992) Optimization of the sulfur-limestone process for nitrate removal from groundwater. Aqua **41** (4) 209-218.
25- ZHANG TC and LAMPE DG (1999) Sulfur: Limestone autotrophic denitrification processes for treatment of nitrate contaminated water: Batch experiments. *Water Res*. **33** (3) 599-608.
26- Liu, L.H., and Koenig, A. (2002). Use of limestone for pH control in autotrophic denitrification: continuous flow experiments in pilot –scal, packed bed reactors. journal of biotechnology 99, 161-171.
27- Liu, L.H., and Koenig, A. (2001). Kinetic model of autotrophic denitrification in sulfur packed bed reactors. Water research 35, 1969-1978.
28- Batchelor, B. (1976). *Autotrophic denitrification using sulfur electron donors.* Ph.D. dissertation, Civil and Environmental Engr. Dept., Cornell Univ., Ithaca, N.Y.
29- 16- Zhang, T.C. (2002). Nitrate removal in sulfur: limestone pond reactors. *J. Environ. Eng.* (ASCE), 128(1):73-84.
30- Bachelor, B., and Lawrence, A.W. (1978a). A kinetic model for autotrophic denitrification using elemental sulfur. Water Research. 12:1075-1084.
31- KOENIG A and LIU LH (1996) Autotrophic denitrification of landfill leachate using elemental sulphur. *Water Sci. Technol.* **34** 469-476.
٣٢- د.كمال محيي الدين حسين ١٩٩٨ "جيولوجية سورية الإقليمية(٢)" "منشورات جامعة دمشق صفحة ٣٧٣.
٣٣- د.علي فؤاد إبراهيم باشا ١٩٩٥ "علم الفلزات" مديرية الكتب والمطبوعات الجامعية صفحة١٨٥.

34- TWORT A.C.; F.M.LAW F.W.; CROWLEY D.D.; RATNAYAK., 1993 “Water supply” 4th Ed: Edward Arnold, 202-204.

Aleppo University

Faculty of Civil Engineering

Department of Environmental Engineering



Treatment of nitrate contaminated ground water in sulfur/limestone reactor in small communities and individual farmers

Thesis for degree master of Environmental Engineering

Submitted by

Eng. Amira muhmad alahmad

Supervisior

Prof S. Hajjar and Dr M.hapoop

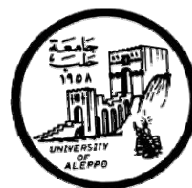
2010−2011

1431−1432

Aleppo University

Faculty of Civil Engineering

Department of Environmental Engineering



Treatment of nitrate contaminated ground water in sulfur/limestone reactor in small communities and individual farmers

Thesis for degree master of Environmental Engineering

Submitted by

Eng. Amira muhmad alahmad